Ciencia e Ingeniería de los Materiales

J.M. Montes
F.G. Cuevas
J. Cintas

Incluye recursos digitales en
www.paraninfo.es

Paraninfo

Índice

Prólogo XV

1. Introducción 1

1.1. Un poco de historia: los materiales y el hombre ... 2
1.2. Ciencia e Ingeniería de los Materiales ... 5
1.3. Propiedad y estructura ... 5
1.4. Clasificación de los materiales ... 8
1.4.1. Materiales metálicos ... 9
1.4.2. Materiales cerámicos ... 9
1.4.3. Materiales moleculares ... 9
1.4.4. Materiales poliméricos ... 10
1.4.5. Materiales híbridos ... 10
1.5. Una propiedad básica: la densidad ... 10
1.6. ¿Por qué estudiar los materiales? ... 13
1.6.1. Las energías renovables ... 13
1.6.2. Los transportes ... 13
1.6.3. La tecnología aeroespacial ... 15
1.6.4. El medioambiente ... 15
1.6.5. La construcción ... 15

Bloque 1
La escala atómica de los materiales. Orden y desorden

2. Estructura íntima de los materiales 19

2.1. Introducción ... 20
2.2. Las fuerzas interatómicas ... 20
2.2.1. Enlace iónico ... 21
2.2.2. Enlace covalente ... 23
2.2.3. Enlace secundario ... 24
2.2.4. Enlace metálico ... 25
2.2.5. Consideraciones finales ... 26
2.3. Enlaces y tipos de materiales ... 27
2.4. Orden y desorden ... 28
2.5. Celdilla elemental y sistemas cristalinos ... 30
2.6. Notación cristalográfica ... 31
2.6.1. Direcciones ... 33
2.6.2. Planos ... 34
2.7. Características de una estructura cristalina ... 35
2.7.1. Volumen de la celdilla unidad ... 35
2.7.2. Número de átomos por celdilla unidad ... 35
2.7.3. Concentración atómica ... 35
2.7.4. Fracción de empaquetamiento atómico ... 36
2.7.5. Densidad teórica ... 36
2.7.6. Forma y número de los intersticios ... 37
2.7.7. Número de coordinación ... 37

3. La escala atómica de los materiales metálicos 43

3.1. Introducción ... 44
3.2. Estructuras cristalinas de los metales ... 45
3.2.1. Estructura cúbica centrada en el interior (CCI) ... 45
3.2.2. Estructura cúbica centrada en las caras (CCC) ... 47
3.2.3. Estructura hexagonal compacta (HC) ... 48
3.2.4. Comparativa entre las diversas estructuras ... 49
3.3. Un nuevo enfoque: apilamiento de planos ... 50
3.4. Deformabilidad y estructura cristalina ... 52
3.5. Soluciones sólidas metálicas ... 54
3.5.1. Soluciones sólidas sustitutivas (SSS) ... 55
3.5.2. Soluciones sólidas intersticiales (SSI) ... 57
3.6. Vidrios metálicos ... 58

© Ediciones Paraninfo

4. La escala atómica de los materiales cerámicos 65

4.1. Introducción ... 66
4.2. Estructuras cristalinas sencillas ... 68
- **4.2.1.** Estructura del cloruro sódico ... 68
- **4.2.2.** Estructura del cloruro de cesio ... 70
- **4.2.3.** Estructura del sulfuro de cinc ... 70
- **4.2.4.** La estructura del diamante ... 72

4.3. Estructuras cristalinas algo más complejas ... 73
- **4.3.1.** La estructura de la fluorita ... 73
- **4.3.2.** La estructura de la perovskita ... 73
- **4.3.3.** La estructura de la espinela ... 74
- **4.3.4.** Soluciones sólidas cerámicas ... 74

4.4. Estructuras cristalinas muy complejas: los silicatos ... 76
- **4.4.1.** Silicatos en isla ... 77
- **4.4.2.** Silicatos en doble isla ... 77
- **4.4.3.** Silicatos en anillo ... 78
- **4.4.4.** Silicatos de cadenas sencillas ... 78
- **4.4.5.** Silicatos de cadenas dobles ... 79
- **4.4.6.** Silicatos laminares ... 79
- **4.4.7.** Silicatos reticulares o en armazón ... 80

4.5. Vidrios cerámicos ... 82

5. La escala atómica de los materiales moleculares 89

5.1. Introducción ... 90
5.2. Soluciones líquidas moleculares ... 93
- **5.2.1.** Soluciones de gases en líquidos moleculares ... 93
- **5.2.2.** Soluciones de líquidos moleculares ... 93
- **5.2.3.** Disolución de sólidos en un líquido ... 96

5.3. Cristales líquidos ... 100
5.4. Geles moleculares ... 102
5.5. Las formas moleculares del carbono ... 102
- **5.5.1.** Grafito, grafeno y grafino ... 103
- **5.5.2.** Fullerenos ... 104

6. La escala atómica de los materiales poliméricos 109

6.1. Introducción ... 110
6.2. La polimerización ... 110
- **6.2.1.** Polimerización por adición ... 110
- **6.2.2.** Polimerización por condensación ... 113
- **6.2.3.** Agentes coadyuvantes ... 115
- **6.2.4.** Ramificación, isomerías y copolimerización ... 115

6.3. Tipos de materiales poliméricos ... 117
- **6.3.1.** Termoplásticos ... 118
- **6.3.2.** Elastómeros ... 124
- **6.3.3.** Termoestables ... 127
- **6.3.4.** Soluciones sólidas poliméricas ... 128
- **6.3.5.** Aditivos ... 128

6.4. Más allá de los polímeros convencionales ... 129

7. Imperfecciones cristalinas 137

7.1. Introducción ... 138
7.2. Clasificación de los defectos ... 138
7.3. Defectos volumétricos ... 139
7.4. Defectos superficiales ... 140
- **7.4.1.** Superficies ... 140
- **7.4.2.** Límites de grano ... 142
- **7.4.3.** Defectos de apilamiento ... 144
- **7.4.4.** Límites de macla ... 144

7.5. Defectos lineales ... 145
- **7.5.1.** Dislocaciones de cuña ... 145
- **7.5.2.** Dislocaciones de tornillo ... 147
- **7.5.3.** Dislocaciones mixtas ... 147
- **7.5.4.** Energía de una dislocación ... 148
- **7.5.5.** Una consideración termodinámica ... 148
- **7.5.6.** Movimiento de dislocaciones ... 149

7.6. Defectos puntuales ... 151
- **7.6.1.** Impurezas ... 151
- **7.6.2.** Vacantes ... 152
- **7.6.3.** Defectos puntuales en materiales poliméricos ... 155
- **7.6.4.** Movilidad atómica y difusión ... 155

Bloque 2
La escala microscópica de los materiales.
Transformaciones de fases y microestructura

8. Transformaciones de fases. Aspectos generales 171

8.1. Introducción ... 172
8.2. Fase y transformación de fase ... 172
8.3. «Pasaporte» termodinámico ... 173
8.4. Tipos de transformaciones de fase ... 174
8.5. El carácter invariante ... 177
8.6. Etapas de una transformación de fase ... 178

© Ediciones Paraninfo

8.7. Nucleación homogénea 178
- **8.7.1.** Valores críticos del radio y la energía libre 179
- **8.7.2.** Influencia de la temperatura en los valores críticos 180
- **8.7.3.** Nucleación homogénea a partir de vapor... 182
- **8.7.4.** Nucleación homogénea a partir de sólido 182

8.8. Nucleación heterogénea..... 183
8.9. Crecimiento..... 185
8.10. Cinética de una transformación de fase..... 187
- **8.10.1.** Velocidad de nucleación 187
- **8.10.2.** Velocidad de crecimiento..... 189
- **8.10.3.** Velocidad de transformación global 189
- **8.10.4.** La ley de Avrami 191
- **8.10.5.** Tiempos característicos..... 192
- **8.10.6.** Diagramas TTT 192

8.11. Solidificación vítrea 193
8.12. Solidificación de materiales poliméricos 195

9. Transformaciones de fases. Sistemas multicomponentes 203

9.1. Introducción..... 204
9.2. Transformaciones eutéctica y eutectoide 204
- **9.2.1.** Transformación y morfologías eutécticas.... 204
- **9.2.2.** Aspectos termodinámicos..... 205
- **9.2.3.** Velocidad de crecimiento 207
- **9.2.4.** La variante eutectoide 209
- **9.2.5.** Aspectos cinéticos 209

9.3. Transformaciones de precipitación..... 209
- **9.3.1.** Precipitación en estado líquido 210
- **9.3.2.** Precipitación en estado sólido 212

9.4. Transformaciones monotéctica y monotectoide 215
9.5. Transformaciones peritéctica y peritectoide 216
- **9.5.1.** Transformación peritéctica 216
- **9.5.2.** Aspectos cinéticos 216
- **9.5.3.** La variante peritectoide 218

9.6. Transformaciones polimórficas 218
9.7. Transformaciones martensíticas 219
- **9.7.1.** Aspectos generales 219
- **9.7.2.** Aspectos termodinámicos y cinéticos 221

9.8. Transformaciones orden-desorden 221
9.9. Recristalización..... 222
- **9.9.1.** Aspectos termodinámicos..... 224
- **9.9.2.** Aspectos cinéticos 225
- **9.9.3.** Temperatura de recristalización..... 227

9.10. Una reflexión final 228

10. Diagramas de equilibrio 233

10.1. Introducción..... 234
- **10.1.1.** El concepto de equilibrio termodinámico 234
- **10.1.2.** Tipos de equilibrio..... 235
- **10.1.3.** La regla de las fases..... 235
- **10.1.4.** Diagramas de fases..... 236
- **10.1.5.** Microestructura y microconstituyentes.... 237

10.2. Diagramas binarios de tipo I..... 238
- **10.2.1.** Descripción 238
- **10.2.2.** La regla de la palanca..... 240
- **10.2.3.** Efectos debidos a la ausencia de equilibrio 241

10.3. Diagramas binarios de tipo II..... 243
- **10.3.1.** Descripción 243
- **10.3.2.** Curvas de enfriamiento características 244
- **10.3.3.** Efectos debidos a la ausencia de equilibrio 246

10.4. Diagramas binarios de tipo III 247
- **10.4.1.** Descripción 247
- **10.4.2.** Curvas de enfriamiento características ... 248
- **10.4.3.** Efectos debidos a la ausencia de equilibrio 249

10.5. Diagramas binarios de tipo IV 251
- **10.5.1.** Descripción 251
- **10.5.2.** Curvas de enfriamiento características ... 252
- **10.5.3.** Efectos debidos a la ausencia de equilibrio 253

10.6. Diagramas binarios más complejos 255
10.7. Diagramas ternarios..... 259
- **10.7.1.** Regla de las fases 259
- **10.7.2** Composiciones 260
- **10.7.3.** Secciones..... 261
- **10.7.4.** Regla de la palanca 262

11. Determinación de diagramas de equilibrio 275

11.1. Introducción..... 276
11.2. Técnicas experimentales 276
- **11.2.1.** Curvas de enfriamiento..... 276
- **11.2.2.** Calorimetría diferencial de barrido 278
- **11.2.3.** Estudio materialográfico 278
- **11.2.4.** Difracción de rayos X..... 279
- **11.2.5.** Dilatometría..... 279

11.3. Computación de diagramas 279
- **11.3.1.** El método de la tangente común..... 279

© Ediciones Paraninfo

11.3.2. Fundamento teórico del método de la tangente común ... 284
11.3.3. Modelado de soluciones y compuestos ... 285
11.4. Una reflexión final ... 288

12. Diagramas de equilibrio de interés tecnológico 293

12.1. Introducción ... 294
12.2. El sistema hierro-carbono ... 294
12.2.1. El diagrama metaestable $Fe-Fe_3C$: aceros ... 295
12.2.2. El diagrama estable Fe-C: fundiciones ... 319
12.2.3. El sistema Fe-C-Cr ... 326
12.3. Principales sistemas del aluminio ... 327
12.3.1. Aleaciones envejecibles ... 328
12.3.2. Aspectos microestructurales ... 331
12.4. Los sistemas Cu-Sn y Cu-Zn ... 333
12.4.1. Diagrama de fases Cu-Sn ... 333
12.4.2. Diagrama de fases Cu-Zn ... 335
12.5. El sistema SiO_2-Al_2O_3 ... 337
12.6. Circonas y sialones ... 338
12.7. El sistema Ga-As ... 340
12.8. Diagramas de sistemas moleculares ... 341
12.9. Diagramas de sistemas poliméricos ... 342

Bloque 3
La escala macroscópica de los materiales.
Propiedades macroscópicas

13. Propiedades mecánicas de los materiales. Elasticidad 357

13.1. Introducción ... 358
13.2. Descripción macroscópica del comportamiento elástico ... 358
13.2.1. El módulo de Young ... 359
13.2.2. Otras constantes elásticas ... 360
13.2.3. Valores característicos de las constantes elásticas ... 361
13.2.4. Esfuerzos y deformaciones reales ... 363
13.3. Descripción microscópica del comportamiento elástico ... 363
13.3.1. Explicación atómica de la elasticidad ... 363
13.3.2. Interpretación atómica del módulo de Young ... 364
13.4. Factores que afectan a las propiedades elásticas ... 366
13.5. Elasticidad en materiales multifásicos ... 368
13.6. Determinación experimental de las constantes elásticas ... 370
13.7. Más allá de la elasticidad ... 371

14. Propiedades mecánicas de los materiales. Plasticidad 377

14.1. Ensayos y curva de esfuerzo-deformación ... 378
14.1.1. Ensayo de tracción ... 378
14.1.2. Ensayo de flexión transversal ... 378
14.1.3. Ensayo de compresión ... 378
14.1.4. Ensayo de torsión ... 379
14.1.5. Ensayo de dureza ... 379
14.2. Descripción macroscópica del comportamiento plástico ... 381
14.2.1. Tipos básicos de curvas *s-e* ... 381
14.2.2. Endurecimiento y estrangulamiento ... 384
14.2.3. Un inciso: efecto Bauschinger y envejecimiento tras la deformación ... 386
14.2.4. La ecuación de Hollomon ... 388
14.2.5. Ductilidad y fragilidad ... 390
14.2.6. Influencia de la temperatura y de la velocidad de deformación ... 392
14.2.7. Factores que producen endurecimiento ... 393
14.2.8. Resistencia a la tracción de materiales multifásicos ... 398
14.3. Descripción microscópica del comportamiento plástico ... 399
14.3.1. Deformación por maclado ... 400
14.3.2. Deformación por deslizamiento de planos ... 400
14.3.3. Comportamiento de las dislocaciones ... 405
14.3.4. Explicación del efecto Bauschinger ... 409
14.3.5. Explicación del envejecimiento tras la deformación ... 409
14.3.6. Explicación de los mecanismos de endurecimiento ... 410

15. Propiedades mecánicas de los materiales. Termofluencia y viscoelasticidad 423

15.1. Termofluencia ... 424
15.1.1. Descripción macroscópica ... 424
15.1.2. Descripción microscópica ... 429
15.2. Viscoelasticidad ... 434
15.2.1. Descripción macroscópica ... 434
15.2.2. Descripción microscópica ... 441

© Ediciones Paraninfo

16. Propiedades mecánicas de los materiales. Fallo mecánico 449

16.1. Fractura ... 450
16.1.1. Fractura dúctil ... 450
16.1.2. Fractura frágil ... 453
16.1.3. Influencia de la estructura cristalina y la temperatura ... 455
16.1.4. Fractura de materiales poliméricos ... 457
16.1.5. Fractura de materiales híbridos ... 458
16.1.6. Mecánica de la Fractura ... 458
16.2. Fractura por termofluencia ... 462
16.3. Fatiga ... 463
16.3.1. Descripción macroscópica ... 463
16.3.2. Descripción microscópica ... 468
16.3.3. Fatiga y Mecánica de la Fractura ... 469
16.3.4. Una reflexión final ... 472

17. Propiedades eléctricas de los materiales. Bandas y conductores 477

17.1. Introducción ... 478
17.2. La conductividad eléctrica ... 478
17.3. Clasificación eléctrica de los materiales ... 479
17.4. El modelo de bandas de energía ... 480
17.4.1. Origen de las bandas de energía ... 481
17.4.2. Estructura de bandas de conductores, semiconductores y aislantes ... 482
17.5. Conducción en conductores ... 484
17.5.1. Conducción según el modelo de enlace ... 484
17.5.2. Conducción según el modelo de bandas ... 487
17.5.3. La controvertida dependencia térmica ... 491
17.5.4. Contribuciones a la resistividad ... 492
17.5.5. Conductividad eléctrica de una aleación ... 496
17.5.6. Otras propiedades de los conductores ... 498
17.5.7. Materiales conductores de interés tecnológico ... 501
17.5.8. Superconductividad ... 503

18. Propiedades eléctricas de los materiales. Semiconductores 513

18.1. Conducción en semiconductores ... 514
18.1.1. Según el modelo de enlace ... 514
18.1.2. Según el modelo de bandas ... 517
18.1.3. Cálculo de la concentración de portadores ... 518
18.1.4. Posición del nivel de Fermi ... 521
18.1.5. Dependencia térmica de la conductividad ... 522
18.1.6. Otros factores que afectan a la conductividad ... 526
18.1.7. Corriente eléctrica de difusión ... 527
18.2. Uniones semiconductoras ... 527
18.2.1. Recombinación de pares ... 527
18.2.2. El diodo de unión pn ... 528
18.2.3. El transistor ... 530
18.3. Semiconductores de interés tecnológico ... 533
18.3.1. Cerámicos covalentes cristalinos ... 533
18.3.2. Cerámicos covalentes amorfos ... 536
18.3.3. Óxidos no estequiométricos ... 537
18.3.4. Fullerenos, grafenos y grafinos ... 538
18.3.5. Poliméricos ... 538

19. Propiedades eléctricas de los materiales. Aislantes 547

19.1. Conducción en aislantes ... 548
19.1.1. Ruptura dieléctrica ... 549
19.1.2. Corrientes de fuga por conducción electrónica ... 550
19.1.3. Corrientes de fuga por conducción iónica ... 551
19.2. Comportamiento dieléctrico ... 552
19.2.1. Polarización de la materia ... 552
19.2.2. Mecanismos de polarización ... 556
19.2.3. Comportamiento dependiente del tiempo ... 562
19.3. Fenómenos dieléctricos ... 565
19.3.1. Piezoelectricidad ... 566
19.3.2. Piroelectricidad ... 568
19.3.3. Ferroelectricidad ... 569
19.4. Materiales aislantes de interés tecnológico ... 572

20. Propiedades magnéticas de los materiales 579

20.1. Introducción ... 580
20.2. Conceptos básicos ... 580
20.2.1. Dipolos magnéticos ... 580
20.2.2. Origen atómico del magnetismo ... 581
20.2.3. Materiales con momento dipolar magnético ... 584

© Ediciones Paraninfo

20.3. Campo magnético en el interior de un material ... 585
20.4. Tipos de magnetismo ... 586
20.4.1. El campo local ... 587
20.4.2. Diamagnetismo ... 588
20.4.3. Paramagnetismo ... 590
20.4.4. Ferromagnetismo ... 593
20.4.5. Antiferromagnetismo ... 596
20.4.6. Ferrimagnetismo ... 597
20.5. Estructura de dominios ... 598
20.6. Curva de histéresis ... 599
20.7. Materiales magnéticos de interés tecnológico ... 602
20.7.1. Materiales magnéticamente blandos ... 603
20.7.2. Materiales magnéticamente duros ... 604
20.8. Magnetorresistividad gigante y espintrónica ... 606

21. Propiedades ópticas de los materiales 613

21.1. La doble naturaleza de la luz ... 614
21.2. Clasificación óptica de los materiales ... 616
21.3. Coeficientes de transmisión, reflexión y extinción ... 616
21.4. Transmisión y extinción ... 617
21.4.1. Velocidad de propagación ... 617
21.4.2. Índice de refracción ... 618
21.4.3. Extinción o amortiguamiento ... 624
21.4.4. Color por transmisión y translucidez ... 627
21.4.5. Mecanismos de absorción y reemisión ... 628
21.5. Reflexión ... 634
21.5.1. Reflexión especular y difusa ... 634
21.5.2. Modelos teóricos de la reflectividad ... 636
21.5.3. Color por reflexión ... 636
21.6. Polarización ... 638
21.6.1. Tipos de polarización ... 638
21.6.2. Polarización por absorción ... 639
21.6.3. Polarización por reflexión ... 639
21.6.4. Interpretación fotónica de la polarización ... 640
21.6.5. Actividad óptica ... 640
21.7. Emisión ... 643
21.7.1. Emisión térmica ... 643
21.7.2. Luminiscencia ... 645
21.7.3. Dispositivos emisores de luz ... 646
21.8. Otras aplicaciones ópticas ... 651
21.8.1. Célula fotovoltaica ... 651
21.8.2. Fotocopiadoras ... 652
21.8.3. La fibra óptica ... 653
21.8.4. Dispositivos de almacenamiento óptico ... 653

22. Propiedades térmicas de los materiales 659

22.1. Introducción ... 660
22.2. Un modelo elemental de las vibraciones térmicas ... 660
22.3. Dilatación térmica ... 661
22.3.1. Relación con el enlace ... 662
22.3.2. Comparativa de comportamientos ... 663
22.3.3. Esfuerzos térmicos ... 665
22.3.4. Choque térmico de materiales frágiles ... 666
22.4. Capacidad térmica ... 667
22.4.1. La contribución de la red cristalina ... 668
22.4.2. La contribución electrónica ... 672
22.4.3. Otras contribuciones ... 673
22.5. Conducción térmica ... 674
22.5.1. Conductividad térmica ... 674
22.5.2. Mecanismos de conducción del calor ... 675
22.5.3. Comparativa de comportamientos ... 677
22.6. Fenómenos termoeléctricos ... 680
22.6.1. Efecto Seebeck en metales ... 680
22.6.2. Efecto Peltier en metales ... 683
22.6.3. Termoelectricidad en semiconductores ... 684
22.7. Efectos electrocalórico y magnetocalórico ... 686

23. Propiedades químicas de los materiales 693

23.1. Introducción ... 694
23.2. Corrosión de materiales metálicos ... 694
23.2.1. Aspectos elementales de electroquímica ... 694
23.2.2. Formas de la corrosión ... 706
23.3. Corrosión de materiales cerámicos ... 716
23.4. Degradación de materiales poliméricos ... 716
23.4.1. Hinchamiento y disolución ... 716
23.4.2. Ruptura del enlace ... 717
23.5. Catálisis ... 718
23.5.1. Tipos de catalizadores ... 719
23.5.2. Materiales para catalizadores heterogéneos ... 720
23.6. Biocompatibilidad ... 721
23.6.1. Concepto ... 721
23.6.2. Biomateriales ... 721

Epílogo 727

Apéndices 733

Ejercicios resueltos 739

Índice de términos 835

Prólogo

¿Otro libro sobre Ciencia de los Materiales? Hasta hace algunos años, podía argumentarse que, si bien se disponía de un buen número de obras en inglés, solo unas pocas habían sido traducidas al castellano y, a veces, no todo lo bien que hubiera sido deseable. Afortunadamente, hoy en día, esto ya no es cierto: las traducciones han mejorado notablemente y algunos docentes de nuestro país se han lanzado a escribir en español su propia visión de esta materia. ¿Por qué entonces escribir otro libro? Sencillamente, porque creemos que queda espacio para un nuevo enfoque. Porque, aunque algunos libros de la última remesa han conseguido un buen equilibrio entre los conceptos expuestos y los temas que preocupan a la Ingeniería, no todos lo han logrado, ya sea por adolecer de la visión global exigible y la conexión microestructura-propiedades resulte fallida, o por omitir ciertos aspectos importantes y hacer, sin embargo, demasiado énfasis en temas más propios de la Física o de la Química del Estado Sólido.

Escribir un libro es una tarea ardua, plagada de obstáculos y con escaso reconocimiento en la universidad española. Por ello, la publicación de un libro de texto universitario en castellano es siempre un acontecimiento a celebrar. Sea cual sea su fortuna, todo libro de texto conlleva un nuevo planteamiento, más o menos original, una manera distinta de organizar los conocimientos, de exponerlos y de transmitirlos. La cuestión tiene su trascendencia porque no existe una forma didáctica claramente superior a las demás. La elección de un determinado enfoque y no otro obedece más a razones subjetivas que a cualquier otra cosa. No obstante, siempre puede encontrarse alguna forma que, quizá por parecer más novedosa y menos manida, pueda resultar más atractiva. Este ha sido nuestro propósito.

No hemos querido hacer un libro de texto clásico y, aunque somos conscientes de que no hemos inventado nada nuevo, hemos pretendido contar la historia de una manera diferente. Con este objetivo en mente, hemos partido desde una descripción de los materiales en la escala atómica, para luego pasar al estudio de sus complejidades microestructurales y, finalmente, culminar la descripción con el estudio de las propiedades que estos exhiben en la escala macroscópica, como emanadas de las estructuras subyacentes, lo que debería constituir el objetivo irrenunciable de esta disciplina. Aunque el planteamiento pueda resultar trivial, no es el habitual en la mayoría de los libros de texto. Al socaire de este planteamiento, se imponen ciertos cambios. Fíjese, por ejemplo, en el lugar que ocupa en el temario la discusión del fenómeno de difusión: justo después de la discusión de los defectos puntuales e inmediatamente antes del bloque que trata la descripción de los aspectos microestructurales; una ubicación natural acorde con nuestro planteamiento rector, pero nada frecuente en la mayoría de los libros de textos de esta materia. La visión que presentamos nos ha parecido interesante. Confiamos en que el lector comparta con nosotros este criterio.

Hemos aprovechado la ocasión no solo para hacer una renovación en la estrategia de organizar los contenidos, sino también para hacer una renovación pedagógica de más calado. En este sentido, se ha de interpretar, por ejemplo, la inclusión de una nueva categoría de materiales (los *moleculares*), junto a las ya clásicas familias de *metálicos*, *cerámicos* y *poliméricos*. La creciente importancia que algunos de estos materiales moleculares están cobrando en la tecnología actual, y su previsible aumento en el futuro, justifican con creces la consideración de ese nuevo grupo. En el mismo sentido ha de considerarse el amplio tratamiento que ha recibido todo el conjunto de temas del Bloque 3, destinado al estudio de las propiedades macroscópicas de los materiales.

La renovación también incluye una revisión terminológica, nunca hecha por criterios estéticos, sino movida por argumentos estrictamente lingüísticos. En esta línea, han de entenderse las denominaciones de los tipos de celdillas básicas que aquí se emplean: CCI, CCC y HC, equivalentes a las siglas inglesas BCC, FCC y HCP, respectivamente. Creemos innecesario el empleo de las siglas inglesas (aunque el alumno interesado en proseguir estudios en esta materia deberá conocerlas) porque es más natural emplear las siglas

© Ediciones Paraninfo

castellanizadas. Los traductores de los libros de texto en lengua inglesa, en general, han tomado la misma postura, pero con soluciones dispares que han sido la fuente de una gran confusión. La razón hay que buscarla en que la traducción directa de designaciones inglesas para las celdillas BCC y FCC da como resultado «cúbica centrada en el cuerpo» y «cúbica centrada en las caras», expresiones cuyas siglas deberían ser en ambos casos CCC. Para evitar la confusión, cada autor ha optado por una solución distinta. La que aquí se propone consiste en denominar a la primera «cúbica centrada en el interior» y abreviarla como CCI, y designar CCC a la segunda, evitando así la confusión.

Otra fuente de ambigüedad terminológica que ha pretendido evitarse es consecuencia de la propia génesis de la disciplina de la *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, originada por los aluviones de otras diferentes disciplinas, todas ellas de larga tradición: *Metalurgia*, *Física* y *Química*. La convergencia ha originado tensiones entre conceptos y terminología que, si bien se han resuelto con indudable acierto en la lengua inglesa, no han corrido la misma suerte en la lengua castellana. Así, por ejemplo, en la tradición metalurgista, ha venido denominándose *huecos* a los intersticios entre átomos. En principio, nada hay en contra de esta elección, salvo por el hecho de que, en la descripción de las propiedades conductoras de los semiconductores, aparece también el concepto de *hueco* sin que tenga nada que ver con el anterior. En beneficio de la claridad, esta polisemia debería ser evitada en el lenguaje científico. La solución aportada aquí consiste en llamar simplemente *intersticios* a los espacios vacíos interatómicos y en respetar el término de *hueco* para el concepto electrónico, demasiado afincado para cambiarlo. Nuevamente, se trata de un problema surgido en nuestra lengua, ausente en la inglesa. Todos estos cambios y el empleo de términos como *atemperación*, *interficie*, *engrosamiento de grano*, *preeutéctico* y otros se discuten y argumentan en notas al pie. El lector puede estar o no de acuerdo con la designación aquí empleada, pero siempre tendrá información de la terminología tradicional y de su equivalencia en la bibliografía inglesa.

En lo concerniente al desarrollo de los contenidos, la exposición se ha realizado de manera tal que pueda prescindirse de secciones enteras e incluso de capítulos completos, sin que por ello se pierda continuidad. Consideramos que esto constituye una buena medida para que el programa pueda adaptarse a diferentes temporizaciones y a asignaturas con distinto número de créditos. Así, por ejemplo, para un curso de introducción breve puede prescindirse de los Capítulos 9, 11 y parte del 12 y reducir significativamente todos los temas del Bloque 3, que solo deberían darse en su totalidad en cursos especializados.

De acuerdo también con este mismo planteamiento, se ha procurado que el nivel matemático con el que se han abordado los distintos temas fuera el menor posible. Las demostraciones con un nivel matemáticamente más elevado se han dispuesto en forma de notas (que encontrará en los contenidos digitales), cuya lectura puede ignorarse si se desea. No obstante, no todas tratan aspectos más avanzados y más difíciles y algunas se han apartado porque, en cierto modo, representan una digresión en la línea principal de la presentación y, por ello, pueden omitirse sin dejar incompresible el resto. Su inclusión, no obstante, creemos que concede mayor autonomía al texto y que hace menos necesaria la continua consulta a otros libros. Esta consulta es no siempre fácil, sobre todo en lo que concierne a los temas sobre propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y térmicas. Los libros especializados sobre estos aspectos pertenecen al campo de la Física del Estado Sólido y están escritos por físicos y para físicos, por lo que, a menudo, su comprensión requiere una inmersión no solo en la terminología, sino también en un buen número de conceptos que se presuponen conocidos. Este libro pretende minimizar la necesidad de dicha consulta o, en caso de que sea necesario, tender puentes que faciliten la labor. Con la misma intención, se ha distribuido a lo largo de todo el texto una cantidad generosa, y más que suficiente para los objetivos de la presente obra, de tablas de datos. Además, en la página web http://www.paraninfo.es/catalogo/9788428330176/, encontrará una gran cantidad de material, incluido material interactivo, que puede resultarle de gran ayuda.

Hemos procurado en todo momento que el texto pueda entenderse por simple lectura, de forma autodidacta. Con este fin, se han distribuido a lo largo de todos los capítulos, una serie de problemas o ejercicios completamente resueltos y, al final de cada capítulo, una lista de problemas propuestos con solución y un cuestionario de preguntas tipo test para que el alumno pueda autoevaluarse. En el mismo sentido, no se han ahorrado esfuerzos en la elaboración de imágenes (aprovechando la magia de la infografía 3D en muchos casos), seducidos por ese viejo dicho de que «Una imagen vale más que mil palabras». Creemos que todo este planteamiento resulta adecuado a las necesidades que requieren los nuevos planes de estudio, diseñados bajo el estandarte del Espacio Europeo de la Educación Superior, y esta es nuestra forma de contribuir a la creación de dicho espacio.

Aunque multitud de aspectos tecnológicos se hallan diseminados por todo el texto y un importante volumen de información sobre materiales de interés tecnológico se halla dispersa por el libro en forma de tablas y de gráficas, es en las adendas y en algunas notas (que podrá consultar en los recursos digitales de esta obra) donde se encontrarán más ampliamente tratadas estas cuestiones. No obstante, este no es un libro sobre tecnología de materiales. Abordar en la extensión merecida este campo incrementaría demasiado el volumen de la presente obra, por lo que hemos preferido tratar más detenidamente esos aspectos en un futuro libro.

Que lo disfruten.

Los autores

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 1

Introducción

CONTENIDO

1.1. Un poco de historia: los materiales y el hombre
1.2. Ciencia e Ingeniería de los Materiales
1.3. Propiedad y estructura
1.4. Clasificación de los materiales
1.5. Una propiedad básica: la densidad
1.6. ¿Por qué estudiar los materiales?

RECURSOS DIGITALES

Adenda: Técnicas de microscopía: los materiales muy de cerca

1.1. Un poco de historia: los materiales y el hombre

El progreso del género humano está tan íntimamente ligado al desarrollo de los materiales que es difícil discernir si uno hubiese sido posible sin el otro. El descubrimiento de un nuevo material permitía al hombre llevar a la práctica ideas que antes estaban vedadas. Las nuevas empresas proporcionaban, a su vez, nuevos retos que espoleaban su ingenio y avivaban su curiosidad. Resulta innegable, pues, que la prosperidad de las civilizaciones humanas ha dependido fuertemente del dominio alcanzado en la producción y manipulación de los recursos naturales. No es de extrañar, por tanto, que los historiadores denominen a los largos periodos de la existencia humana con el nombre del material que en ellos alcanzó un mayor grado de desarrollo o tuvo consecuencias más importantes. Así, se habla de la *Edad de Piedra*, de la *Edad del Cobre*, de la *del Bronce* y de la *del Hierro*. Esta costumbre se extiende, incluso, hasta nuestros días. El momento actual de nuestra civilización ha recibido multitud de nombres: *Edad de la Información*, *Edad Nuclear*, *Edad del Plástico*, etc., y todos ellos se refieren (directa o indirectamente) al éxito conseguido por la explotación de algún material notable: los semiconductores, el uranio o los polímeros, respectivamente. Una característica común a todas estas edades es su carácter revolucionario, pues la irrupción de un nuevo material va siempre acompañada de un cambio profundo de la sociedad que lo descubre (los ejemplos citados para el momento actual son buena prueba de ello). Dado que son tantos los materiales que hoy en día han alcanzado un grado de desarrollo notable, quizá el nombre que mejor haga justicia al momento presente sea el de *Edad de los Materiales*.

Los intentos por manipular y utilizar para su provecho los materiales que le brindaba la naturaleza se confunden con el amanecer del propio ser humano. Nuestros primeros ancestros solo disponían de un puñado de materiales: piedra, madera, barro, hueso, cuero, etc. Estos fueron durante muchos miles de años los únicos materiales que conoció la humanidad. Pero, desde un principio, el hombre seleccionó para cada aplicación el material más adecuado de cuantos disponía y aprendió a combinarlos para obtener mejores resultados (es algo que ha venido haciendo hasta nuestros días). Así, talló la madera, los huesos y las conchas con cantos afilados de piedra, conformó las propias piedras con otras más duras (Figura 1.1a), sujetó los cantos cortantes a empuñaduras de madera sirviéndose de fibras animales o de plantas y se protegió de la intemperie cubriéndose el cuerpo con pieles.

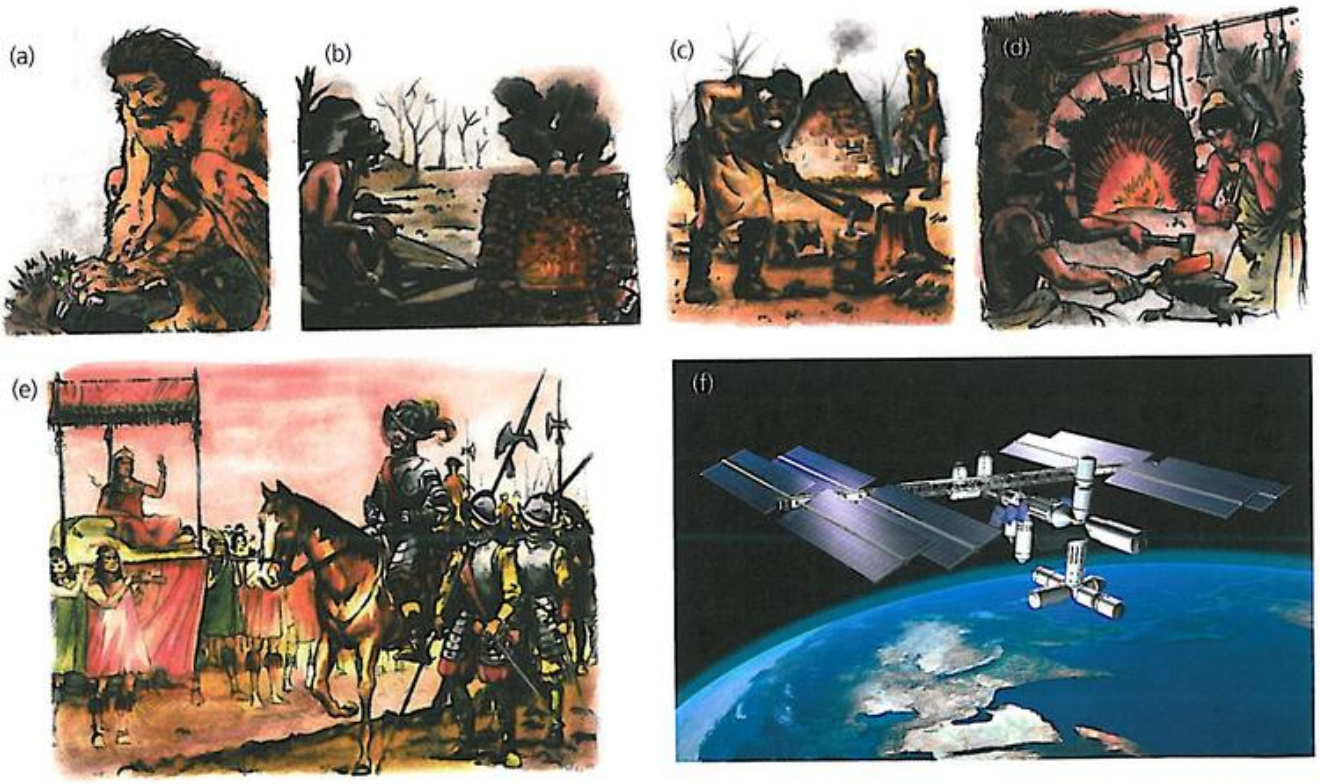


Figura 1.1. Momentos estelares en el descubrimiento y fabricación de materiales: (a) uno de nuestros ancestros talla piedras para obtener filos cortantes, (b) cocción de cerámica en horno; la incorporación del fuelle, muy posterior, supondría un paso decisivo, (c) colada en moldes para fabricar puntas de flechas, fundidas en un horno con fuelle, (d) los hititas y su metalurgia del hierro, (e) entrevista del emperador Moctezuma con Hernán Cortés, y (f) estación espacial, un ejemplo magnífico de la enorme variedad de materiales disponibles en la tecnología actual.

Con el transcurso del tiempo, el hombre descubrió la manera de producir materiales con propiedades superiores a las de los materiales naturales. Las piezas de barro secadas al sol eran extremadamente frágiles y se deshacían en contacto con el agua, pero, sorprendentemente, se hacían más duras y resistentes si se calentaban al fuego (Figura 1.1b). Y sería también el fuego el que abriría el camino hacia la conquista de los metales.

Los primeros metales que debió de utilizar el hombre fueron, probablemente, el cobre, la plata y el oro, pues estos pueden encontrarse en la corteza terrestre en estado libre, esto es, no combinados con otros elementos químicos. El descubrimiento de la forma de obtener metales a partir de sus minerales constituyó un gran paso adelante. Tal descubrimiento se debió, casi con seguridad, a la casualidad. Fue la casualidad la que colocó una hoguera sobre un lecho de piedras que contenían cobre. En la parte baja de la hoguera, donde el combustible consume oxígeno, el mineral de cobre se redujo y apareció metal fundido. La sorpresa de aquellos hombres debió de ser mayúscula al encontrar entre las cenizas una extraña masa que, al ser golpeada, se aplastaba y se deformaba en vez de resquebrajarse como las «otras» piedras. Con ella, podían hacerse filos y puntas mucho más afilados. No obstante, la fusión controlada del metal para su posterior relleno de moldes no pudo lograrse hasta la invención del horno con fuelle. Solo así podían conseguirse las elevadas temperaturas necesarias (Figura 1.1c).

Es posible que el bronce también se descubriera por casualidad. Involuntariamente, alguien colocó minerales de cobre y estaño juntos en una misma hoguera y, cuando estos se fundieron, se mezclaron íntimamente y formaron bronce. El estaño tiene unas características mecánicas tan desfavorables que es casi inutilizable. En cambio, el bronce resultó ser más resistente que el propio cobre, más fácil de fundir y de verter en moldes. Todo un avance, sin duda.

Aunque el hierro se conoció casi a la vez que el bronce, durante largo tiempo, los meteoritos fueron su única fuente de obtención. Fue, pues, un metal precioso limitado a empleos ocasionales hasta que se descubrieron métodos para fundir las menas de hierro y obtenerlo así en cantidades ilimitadas. Pero la elevada temperatura de fusión del hierro, inalcanzable con un horno con fuelle, obligó al hombre a aprender toda una serie de pautas y procedimientos para poder crear piezas de hierro partiendo de masas de metal ablandadas por el calor y conformadas a golpe de martillo (el proceso de forja, que tantas veces se ha visto en el cine).

Naturalmente, todos estos singulares descubrimientos, no obstante, no fueron realizados una única vez. Las implicaciones estratégicas de un nuevo material eran razones suficientes para no compartir el hallazgo con los pueblos vecinos, a menudo, rivales. Además, en aquellas épocas, las distancias entre los distintos pueblos podían resultar insalvables.

Parece ser que los celtas de Europa fueron los primeros en extraer y en manipular el cobre, hacia el 4300 a. C. Hay indicios de que algo después, hacia el 4000 a. C., ya era conocido en Oriente Próximo. El metal nunca llegó a desplazar a la piedra, sino que ambos materiales compartieron escena. En América del Sur, el descubrimiento del cobre no llegaría hasta el 700 d. C. y, en América del Norte, no llegó a descubrirse.

El bronce comenzó a utilizarse hacia el 3000 a. C. en algún lugar del Mediterráneo Oriental. Los chinos lo conocieron poco después, pero los celtas de Europa, que habían mostrado una gran precocidad con el cobre, no lo conocieron hasta el 1800 a. C. El continente americano no alcanzó nunca este descubrimiento.

El hierro no fue ampliamente utilizado hasta, aproximadamente, el 1400 a. C. por los hititas, un pueblo belicoso de las regiones montañosas cercanas al Mar Negro. Los hititas se aplicaron pronto a la tarea de dotar a su ejército de armas elaboradas con el nuevo metal (Figura 1.1d). La superioridad de estas armas quedó pronto manifiesta y los hititas vivieron un periodo de poder y expansión en el Asia Occidental. No sería hasta el 800 a. C. cuando el hierro hizo su aparición en China y, algo después, en Europa, donde fue introducido por los dorios, que invadieron y sometieron a los aqueos griegos, que habían cometido el grave error de continuar en la Edad del Bronce. Algo similar sucedió, dos milenios después, a los pueblos que habitaban el continente americano cuando se enfrentaron a los conquistadores españoles (Figura 1.1e). Mayas, incas y aztecas pagaron muy caro su retraso en la tecnología metalúrgica. Rápidamente, fueron derrotados y sometidos por un ejército muy inferior en número, pero bien pertrechado con armas y armaduras de hierro. Las armas de cobre y de piedra de los nativos eran claramente inferiores. La situación fue todavía más humillante para los pueblos de América del Norte, que aún se hallaban en la Edad de Piedra cuando se enfrentaron al *hombre blanco*.

A principios del siglo XX, la lista de los metales conocidos y explotados por el hombre no era mucho más extensa de la aquí mencionada, salvo por una notable excepción: el acero, que, no obstante, no era más que el fruto de la concienzuda optimización del procesado del hierro.

Durante el siglo XX, sin embargo, tuvo lugar una verdadera eclosión de nuevos materiales, cuyo número, en poco tiempo, superó con creces al de la lista que se había logrado reunir a lo largo de una decena de milenios. En unas pocas decenas de años, hicieron su aparición los plásticos, los materiales fisionables (como el uranio o el plutonio), los materiales electrónicos, los superconductores, las aleaciones ligeras y las cerámicas tenaces, al tiempo que se desarrollaban maneras fiables de procesar y fabricar piezas con ellos (Figura 1.1f). ¿A qué se debió esta revolución? Sencillamente, a una comprensión más profunda de la naturaleza de los materiales. Hasta ese momento, los logros alcanzados por el hombre se debían al

© Ediciones Paraninfo

método de ensayo y error, y también a la fortuna. Cuando, por fin, empezó a entender la relación existente entre la estructura interna de un material y sus propiedades, y cómo el proceso de fabricación influía sobre estas, el número de materiales y de sus aplicaciones creció vertiginosamente. Puede decirse que la Tabla Periódica de Mendeleiév constituyó el primer paso en esta dirección, pues descubría regularidades y similitudes entre las propiedades de los diferentes, y cada vez más numerosos, elementos químicos. Introducía orden en el aparente desorden de la diversidad. Esto fue solo el principio. Nuestro actual conocimiento de los materiales no hubiera sido posible sin las aportaciones de la Química, la Física, el Cálculo y la Ingeniería modernas que sistematizaron y desarrollaron los conocimientos empíricos acumulados a lo largo de miles de años.

Resulta instructivo condensar la extensa historia de la evolución de los materiales empleados por el hombre en un periodo de tiempo que nos resulte más familiar, por ejemplo un año. Semejante cambio de escala permite comprender con facilidad cuán extraordinariamente recientes son la mayoría de los materiales que utilizamos hoy en día, qué largo camino ha debido recorrer la humanidad para llegar hasta aquí, y cuán singular es el momento presente. Así, si fijamos como punto de partida el inicio de las primeras civilizaciones humanas, en el 9000 a. C. (hay controvesia en este punto), este hecho señalaría las 00.00 horas del 1 de enero de nuestro calendario. El barro cocido no aparecería hasta el 23 de marzo y el primer metal (el cobre), hacia el 29 de mayo. El bronce no haría su aparición hasta el 17 de julio y el hierro se demoraría hasta el 12 de septiembre. Los primeros plásticos sintéticos no aparecerían hasta el día de Navidad (25 de diciembre) y los semiconductores, superconductores y cerámicas tenaces surgirían en los últimos días de diciembre. La Figura 1.2 muestra la fecha y el momento, en este calendario particular, en los que comenzaron a utilizarse algunos de los materiales más relevantes.

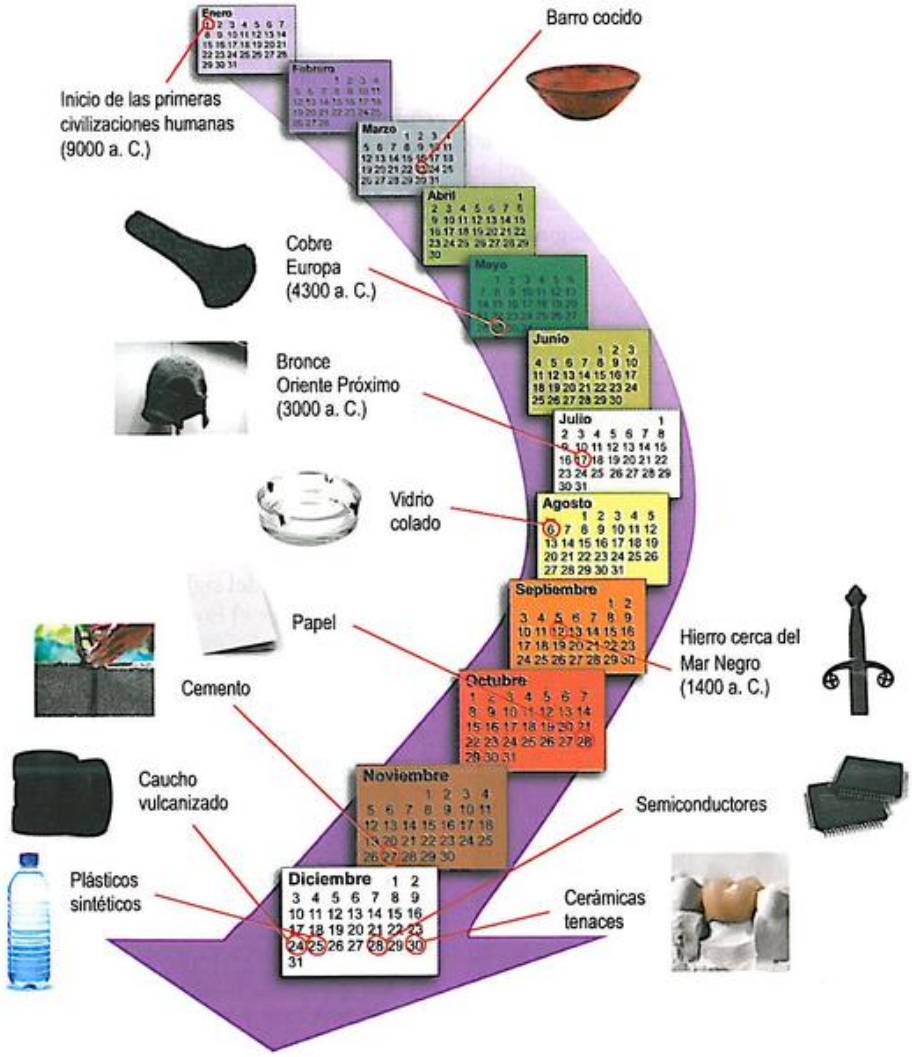


Figura 1.2. El calendario de los materiales, en el que se condensa toda la historia de los materiales en el periodo de un año. Cada día de este calendario representa unos 30 años reales.

© Ediciones Paraninfo

El momento actual no es solo especial por la ingente cantidad de materiales empleados, hay una razón adicional. Durante prácticamente toda la historia del hombre, cuando se requería un material para una determinada aplicación, se seleccionaba de entre un conjunto limitado de materiales decidiendo cuál era, en virtud de sus características, el más idóneo para dicha aplicación. No ha sido hasta los últimos sesenta años (los últimos dos días de nuestro calendario particular) cuando ha sido posible modificar a conveniencia la estructura interna de un material para lograr las propiedades deseadas. Solo entonces ha podido hablarse de *diseño de materiales*. Si un material, como un trozo de hierro, esencialmente constituido por átomos todos idénticos, puede ser el origen de tan inmensa cantidad de aplicaciones, ¿a qué podría dar lugar un material fabricado átomo a átomo y empleando una amplia variedad de ellos? Tal nivel de organización solo sería comparable al de los seres vivos y ya sabemos de cuánto son estos capaces. Hoy en día, estamos más cerca de alcanzar ese sueño. Las posibilidades que se nos abren son infinitas.

Este, sin duda, es el punto culminante de la aventura de los materiales, pero los antecedentes que han permitido llegar hasta aquí no dejan de ser interesantes. Los materiales y las técnicas de procesado que han venido sirviendo al hombre durante miles de años seguirán siendo útiles durante muchos años más. Su estudio está, por tanto, sobradamente justificado. Esta obra constituye una introducción al conocimiento adquirido por el hombre acerca de los materiales en sus 11 000 años de historia.

1.2. Ciencia e Ingeniería de los Materiales

¿A qué llamamos **material**? Quizá la definición más sencilla y genérica de cuantas puedan darse sea la siguiente: *material es toda materia prima que necesitamos para construir cosas*. Según esta definición, es obvio que la gran mayoría de los materiales son sólidos, pero no faltan aplicaciones en las que son necesarios líquidos y gases, que, por lo tanto, también deben ser considerados materiales.

En las últimas décadas, la rama del conocimiento concerniente a los materiales ha venido designándose como **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. Y la denominación es acertada porque, en esta disciplina, concurren conocimientos de ciencia básica y de práctica ingenieril. Este campo ha ido creciendo al incorporar los conocimientos, en principio, inconexos, de ramas tan dispares como la Metalurgia, la Cerámica tradicional, la Química de los polímeros, la Física del Estado Sólido y la Química-Física. Se trata, pues, de un área de conocimiento intrínsecamente multidisciplinar que se ha convertido en una de las más fecundas y activas de la sociedad actual.

El aspecto científico y el ingenieril de esta disciplina son claramente complementarios. Su vertiente científica se preocupa de *investigar la relación existente entre la estructura interna de los materiales y las propiedades que estos exhiben*. La faceta ingenieril arranca de ese conocimiento y, basándose en él, *proyecta la estructura interna que debe tener un material para que muestre determinadas propiedades y asimismo diseña los procesos que permiten obtener dicha estructura dentro de unos costes económicos y medioambientales asumibles*.

Son muchas las ideas condensadas en el párrafo anterior y no todas evidentes (Figura 1.3). En particular, es fácil entender que la composición o naturaleza química de un material condiciona fuertemente sus propiedades. Lo que ya no resulta tan obvio, y ha llevado tiempo comprenderlo, es que la «historia» del material, esto es, el proceso seguido para su fabricación y conformado, también influye de manera drástica en sus propiedades.

Figura 1.3. Los tres pilares fundamentales sobre los que se sustenta la Ciencia y la Ingeniería de los Materiales: Estructura, Propiedades y Procesado.

El objetivo de esta obra es, en gran medida, el estudio de las relaciones estructura-propiedades de los materiales, a las que antes aludíamos. Los aspectos ingenieriles de este campo de conocimiento irán introduciéndose de manera transversal a través de las notas y adendas que acompañan a cada capítulo.

1.3. Propiedad y estructura

Los términos **propiedad** y **estructura**, que hemos utilizado en el apartado anterior, requieren matizaciones. Se entiende por *propiedades* de un material *las respuestas que este ofrece ante determinados estímulos externos*. Por esta razón, las propiedades pueden ser *mecánicas*, *térmicas*, *eléctricas*, *magnéticas*, *ópticas* y *químicas*, dependiendo de la naturaleza del estímulo externo (una fuerza, calor, un campo eléctrico,

© Ediciones Paraninfo

etc.). De este modo, las **propiedades mecánicas** como la *deformación* y la *resistencia a la rotura*, entre otras, dan cuenta de cómo se comporta el material ante la aplicación de fuerzas o cargas mecánicas. Las **propiedades térmicas**, como la *conductividad térmica* y el *calor específico*, miden la respuesta del material ante flujos de calor o cambios de temperatura. Para el estudio de las **propiedades eléctricas**, tales como la *conductividad eléctrica* y la *constante dieléctrica*, el estímulo externo es un campo eléctrico. Las **propiedades magnéticas**, como la *permeabilidad*, se refieren a la respuesta de un material ante la presencia de un campo magnético. En el caso de las **propiedades ópticas**, el estímulo es la radiación electromagnética; el *índice de refracción* y la *reflectividad* son propiedades ópticas representativas. Finalmente, las **propiedades químicas** miden la reactividad de un material, como, por ejemplo, su *resistencia a la corrosión* en determinados ambientes. En el tercer bloque de este libro, abordaremos el estudio de estas propiedades.

El término *estructura* también es algo ambiguo. Es obvio que la estructura de un material hace referencia a la disposición de sus componentes internos, pero estos componentes dependen claramente de la escala de observación (Figura 1.4).

Supongamos una pequeña bola de acero de unos 5 mm de diámetro procedente, por ejemplo, de un rodamiento (Figura 1.4). Si la miramos muy de cerca, veremos una superficie perfectamente especular, uniforme, continua y con el característico brillo metálico. Si, con ayuda de un microscopio óptico, la ampliáramos unas 50 veces —la bolita tendría ahora el tamaño aproximado de un balón de fútbol—, la superficie dejaría de ser uniforme y, más bien, parecería un embaldosado de polígonos muy pequeños e irregulares de diversa tonalidad. Cada una de las baldosas que forman este mosaico se denomina *grano*. Si siguiéramos ampliando la imagen hasta el límite habitual de los microscopios ópticos —lo que supone unos mil aumentos—, la bola tendría ahora un diámetro de 5 m. Aquí y allá se distinguirían matices diferenciales, incluso dentro de las aparentemente uniformes baldosas de antes. Si ampliáramos 5 000 veces más —la bola tendría ahora un diámetro de 25 km—, la imagen que veríamos sería aún más sorprendente. Ya no sería estática, sino temblorosa, como si fuera escenario de un incesante hormigueo. Si ampliáramos 10 veces más —la bola tendría ya un diámetro de 250 km—, en la imagen observada, podrían distinguirse unas pequeñas esferas borrosas, cada una de las cuales constituiría un átomo de hierro. No puede verse en la figura, pero estos átomos estarían en continua vibración y sujetos mutuamente por enlaces invisibles.

Tras la enorme ampliación realizada, de 50 millones de veces, los átomos apenas medirían 1 cm. Los átomos son increíblemente pequeños. El radio de un átomo típico varía entre 1 y 2 angstroms (Å), y 1 Å equivale a 10^{-10} m. Una manera gráfica de recordar la extraordinaria pequeñez de los átomos es la siguiente: si se ampliara una naranja hasta el tamaño de la Tierra, entonces los átomos de la naranja tendrían, aproximadamente, el tamaño de la naranja original.

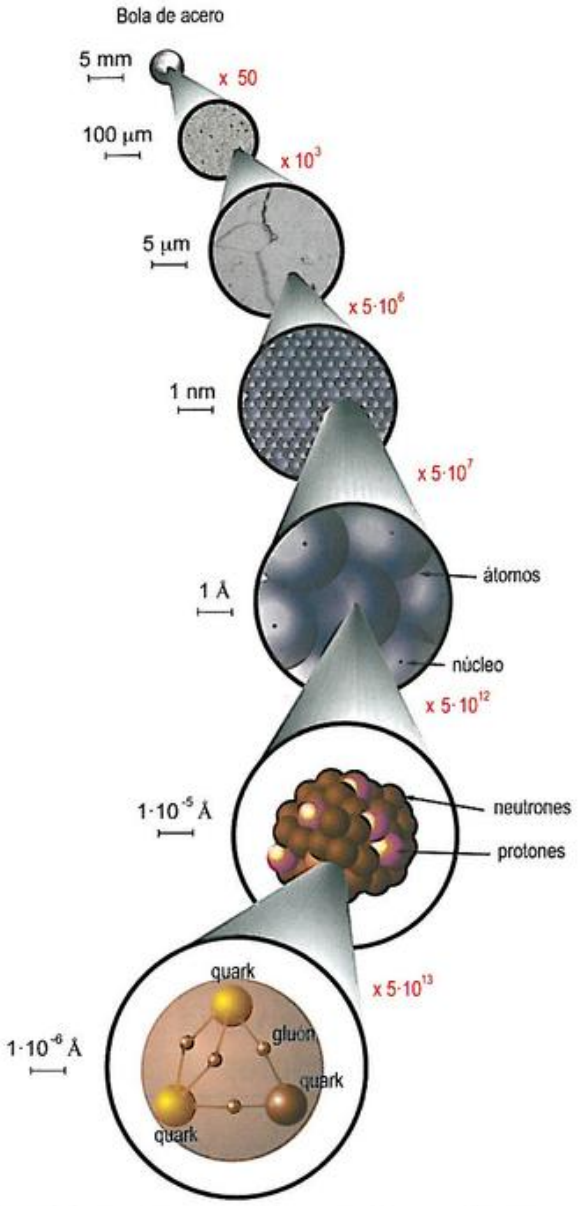


Figura 1.4. Estructura interna de un material como el acero que está siendo observada a diferentes niveles de ampliación.

Los átomos pueden considerarse las piezas elementales de las que están hechos los materiales. Si estos están muy separados entre sí y moviéndose de aquí para allá a grandes velocidades, entonces el material será gaseoso. Si los átomos están mucho más próximos unos de otros, pero en continua agitación, formarán un líquido. Y si los átomos están apretados unos contra otros, vibrando solo respecto de sus posiciones de equilibrio, el material será sólido (Figura 1.5).

© Ediciones Paraninfo

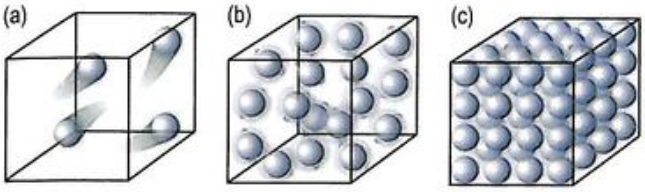


Figura 1.5. Los tres estados de agregación de la materia: (a) gaseoso, (b) líquido y (c) sólido, como función de la distancia entre sus partículas constitutivas (átomos) y el mayor o menor contenido energético de estas (representado en la figura por distinto grado de borrosidad).

La inmensa diversidad de los materiales que conocemos resulta sencillamente de la combinación de diferentes átomos. Todo lo que existe está hecho de átomos y solo existen algo más de un centenar de ellos diferentes. La historia de cómo el hombre ha llegado a comprender este hecho es uno de los capítulos más apasionantes de la Ciencia. Igualmente interesante resulta el camino que condujo a la comprensión de que incluso los átomos tienen estructura interna, es decir, que están formados por piezas aún más elementales. Este conocimiento, por ejemplo, es necesario para justificar la Tabla Periódica y la formación de moléculas y de sólidos. Hoy en día, es bien conocido que los átomos están constituidos por una corteza de *electrones* (partículas cargadas negativamente) y un núcleo formado por partículas neutras (*neutrones*) y positivas (*protones*). El núcleo es minúsculo en relación con el tamaño del átomo, pero concentra prácticamente toda su masa. Ciertamente, el tamaño del núcleo, unas cien mil veces menor que el propio átomo, es verdaderamente pequeño. Esta pequeñez es desconcertante porque implica que la materia es, en su mayor parte, espacio vacío. Si continuáramos nuestra ampliación y aumentáramos un átomo hasta que alcanzase el tamaño de la Tierra, el núcleo apenas tendría un tamaño de 120 m.

Para comprender muchas de las propiedades de los materiales, bastará con considerar que los átomos son bolas diminutas; para otras, en cambio, será necesario tener presente la complejidad de su envoltura electrónica. En cualquier caso, nuestro viaje hacia el interior de los materiales no termina aquí. Puede hablarse de una escala aún más íntima, y hasta ahora la más básica, que atendería a la estructura interna de los propios neutrones y protones. En efecto, hoy en día, se acepta que dichas partículas están constituidas por agregados de tres subpartículas denominadas *quarks* (Figura 1.4). Pero esta cuestión no tiene, por el momento, repercusión alguna en la Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

Queda claro, pues, que la estructura interna de los materiales depende de la escala de observación. En la **escala macroscópica**, la que podemos ver a simple vista, las distancias típicas son superiores al milímetro de longitud. Los materiales suelen parecer relativamente uniformes y continuos cuando se observan en esta escala. El dominio de la siguiente escala, la **escala microscópica**, se extiende desde el milímetro hasta la décima parte de un micrómetro (1 micrómetro = 1 μm = 10^{-6} m). Para acceder a este nivel, es preciso emplear algún instrumento: un microscopio óptico o electrónico. Desde la escala microscópica, serían apreciables irregularidades en el interior de los propios granos[1]. El siguiente gran dominio lo constituye la **escala atómica**, que abarcaría desde los 0.1 μm hasta los 0.1 nanómetros (1 nanómetro = 1 nm = 10^{-9} m, por tanto, 0.1 nm = 1 Å). En esta escala, se observaría exactamente el modo o pauta particular que siguen los átomos. Por último, desde la **escala subatómica**, estaríamos observando, por ejemplo, la organización interna de los electrones en la corteza y de los neutrones y protones en el núcleo. Las dimensiones características de esta escala serían típicamente inferiores al angstrom. La Figura 1.6 ilustra el ámbito de cada escala.

En cierto modo, el primer bloque de este libro consistirá en un viaje a lo largo de la escala atómica que nos permitirá conocer cómo se constituyen internamente los materiales. Describiremos cómo se unen y organizan los átomos en el interior de los materiales. En el segundo bloque, explicaremos cómo se produce la solidificación o cualquier otro cambio en la naturaleza de los materiales provocados por las variaciones de temperatura, y analizaremos la compleja estructura inter-

[1] Algunos autores distinguen una escala intermedia entre lo microscópico y lo macroscópico. Esta escala, que denominan *mesoscópica*, se restringiría al ámbito de lo observable mediante microscopía óptica (unos 500 μm, más o menos). La escala microscópica requeriría microscopía electrónica y se redefiniría restringiéndose al ámbito situado entre los $5 \cdot 10^{-4}$ y los 10^{-7} m.

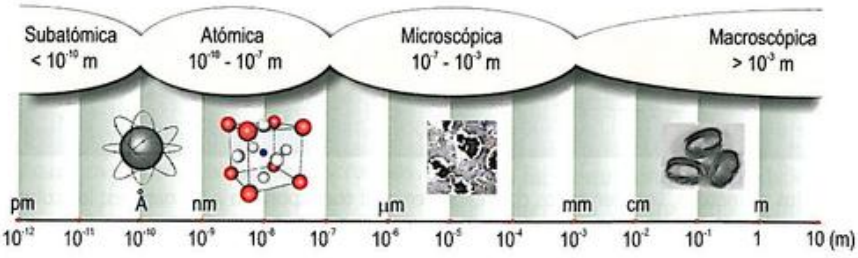


Figura 1.6. Diferentes escalas de observación de los materiales y sus respectivos ámbitos.

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

na en la escala microscópica (**microestructura**) que poseen los materiales no elementales. Finalmente, en el tercer bloque, estudiaremos qué influencia tiene sobre las propiedades macroscópicas de los materiales su organización interna, sirviéndonos para ello de todo lo aprendido en las diferentes escalas de observación. En cierto modo, todo este recorrido viene a ser el viaje de retorno al que hicimos con la bola de acero, pero mucho más instructivo.

1.4. Clasificación de los materiales

La clasificación de las cosas es algo absolutamente habitual en la Ciencia. Ciertamente, es algo que responde más a un hábito humano que a una exigencia de la Naturaleza. En cualquier caso, las clasificaciones suelen ser útiles. El problema es que el criterio para clasificar puede no ser único: los materiales pueden clasificarse de muchas formas.

La Química, por ejemplo, como se ve en la Figura 1.7, clasifica a los elementos en **metales** (a la izquierda y centro de la Tabla Periódica) y en **no metales** (a la derecha de la Tabla Periódica). Los metales tienen un brillo característico y son buenos conductores de la electricidad y del calor, así pues, *a priori*, es fácil reconocerlos. Esta sencilla clasificación, no obstante, solo es válida para los materiales elementales.

Una clasificación más general, que incluyese a materiales más complejos, podría hacerse atendiendo a sus potenciales aplicaciones. En este sentido, los materiales podrían clasificarse en: **estructurales** (los que cumplen funciones de elementos resistentes en una estructura, por ejemplo el acero de una viga), y los **funcionales** (los que cumplen funciones no estructurales: magnéticas, electrónicas, de protección ante la corrosión o catálisis de reacciones). Un subtipo de estos (a menudo considerado categoría independiente) lo constituyen los denominados *biomateriales*, destinados a implantes en organismos vivos o prótesis, como el material del que está hecha una lente de contacto.

No obstante, la clasificación de los materiales más extendida y general es la que los considera divididos en cuatro grandes grupos: **materiales metálicos**, **materiales cerámicos**, **materiales moleculares** y **materiales poliméricos**. Puede considerarse, además, un quinto grupo, el de los **materiales híbridos**, formados por combinación o mezcla de al menos dos de los anteriores (Figura 1.8). Esta clasificación está basada en un compendio de consideraciones de diversa índole: la naturaleza de las fuerzas que mantienen unidos a los átomos, el modo peculiar en el que estos se organizan, y consideraciones adicionales, como las propiedades esenciales que los materiales exhiben. A continuación, describiremos brevemente estas grandes familias de materiales y sus características más representativas.

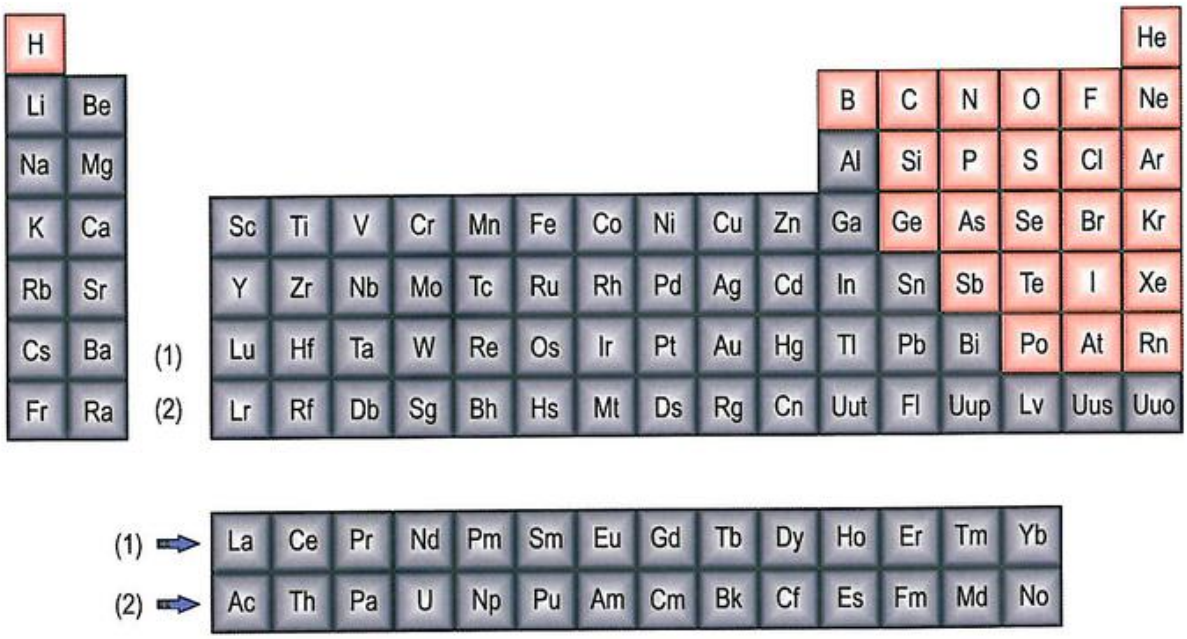


Figura 1.7. Tabla Periódica de los elementos. Los elementos coloreados en azul corresponden a los *metales*; los coloreados en naranja, a los *no metales*.

© Ediciones Paraninfo

Figura 1.8. Alguna aplicación característica de las diversas familias de materiales: a) metálicos, (b) cerámicos, (c) moleculares, (d) poliméricos y (e) híbridos.

1.4.1. Materiales metálicos

Pueden estar constituidos por elementos metálicos puros o combinaciones de ellos (*aleaciones*), pero pueden contener pequeñas proporciones de elementos no metálicos. Son buenos conductores del calor y de la electricidad. Son opacos a la luz visible y sus superficies pulidas son altamente reflectantes (brillo metálico). Son resistentes, aunque deformables, lo que los convierte en excelentes candidatos para las aplicaciones estructurales. Algunos de ellos tienen interesantes propiedades magnéticas y no faltan aplicaciones que sacan partido de estas (imanes permanentes, núcleos de transformadores, etc.). Además, actualmente, se conocen una treintena de metales que, en estado natural o bajo presión, llegan a ser superconductores a temperaturas próximas al cero absoluto, además de un buen número de aleaciones —varios miles— que alcanzan dicho estado superconductor a temperaturas no tan próximas al cero absoluto.

1.4.2. Materiales cerámicos

Definidos en sentido amplio como materiales inorgánicos no metálicos, este grupo incluye materiales tradicionales como el vidrio, la arcilla o el cemento, pero también otros mucho más recientes como los carburos, boruros, nitruros y óxidos, así como sus mezclas.

En general, presentan gran resistencia al desgaste, al calor y a los ataques químicos. Su generalmente baja conductividad térmica —hay notorias excepciones, como, por ejemplo, el diamante— los hace idóneos para trabajar a altas temperaturas. Su extraordinaria dureza ha permitido que se empleen como abrasivos en las herramientas de corte. Uno de los principales inconvenientes de los materiales cerámicos, su fragilidad, intenta corregirse eliminando los pequeños defectos de sus estructuras, como impurezas químicas o poros, que se convierten en puntos débiles por donde comienzan las fracturas. Son las denominadas *cerámicas tenaces*.

Algunos de ellos poseen, además, propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas muy interesantes. Aunque por lo general suelen ser aislantes eléctricos, la adición de pequeñas cantidades de impurezas puede alterar drásticamente esta propiedad, como sucede en el caso de los denominados *semiconductores*. Nuestra tecnología informática actual está basada en un semiconductor notable: el silicio. Muchos otros materiales cerámicos han sido incorporados a la tecnología electrónica y, con ellos, se han fabricado sensores de radiación infrarroja, células solares, láseres de estado sólido, sensores de presión, etc. A todo esto se une que los materiales cerámicos, por el momento, han proporcionado los materiales superconductores de temperatura de trabajo más alta.

1.4.3. Materiales moleculares

No es fácil enumerar características comunes para un grupo de materiales tan aparentemente diverso. La razón de esta diversidad reside en que muchos de ellos se presentan en condiciones ambientales como líquidos, otros como sólidos e, incluso, como gases, lo que dificulta todo intento de com-

© Ediciones Paraninfo

paración. Puede decirse, no obstante, que, en general, se caracterizan por tener puntos de fusión y ebullición bajos. El agua es un buen ejemplo de material molecular.

Pero la propiedad verdaderamente característica de estos materiales (y la que les da nombre) es que están constituidos por moléculas: agrupaciones atómicas que actúan como entidades individuales y que solo interaccionan unas con otras de manera muy débil (precisamente, sus bajos puntos de fusión y de ebullición son una consecuencia inmediata de esta particular constitución).

1.4.4. Materiales poliméricos

Comprenden un extenso número de materiales que van desde los omnipresentes plásticos al caucho. Se trata de compuestos orgánicos, basados en el carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos, y que se caracterizan por estar constituidos por moléculas inmensas (*macromoléculas*) que, incluso, pueden estar enlazadas unas con otras y formar complejas estructuras. Los materiales poliméricos poseen densidades bajas y, en general, una extraordinaria flexibilidad. La inmensa mayoría son malos conductores de la electricidad, pero actualmente ya se fabrican algunos con propiedades conductoras, semiconductoras e incluso superconductoras.

Los denominados *termoestables*, como las resinas de epoxi o de poliéster, encuentran cada día mayor aplicación en la tecnología del automóvil y en la aeronáutica. En efecto, las propiedades que muchos de ellos presentan a bajas temperaturas son similares a las de los metales, incluso superiores, como la resistencia a la rotura y la ductilidad (a temperatura ambiente, por ejemplo, una fibra de poliamida es ligeramente más resistente que un acero inoxidable de buena calidad, pero su resistencia a la rotura por unidad de masa es unas ocho veces superior). El principal inconveniente es que estas singulares propiedades se pierden al elevar la temperatura por encima de 180 o 200 °C. Existe una intensa investigación encaminada a la búsqueda de materiales que logren superar este umbral. Hoy en día, ya se han logrado materiales poliméricos que soportan hasta 350 °C (los denominados *nadimidas*).

1.4.5. Materiales híbridos

Están formados por la mezcla de dos o más materiales pertenecientes a distintas familias (metálicos, cerámicos, moleculares o poliméricos), lo que permite alcanzar una combinación ventajosa de las características de cada componente. Muchos autores denominan a este grupo de materiales como *composites* o *materiales compuestos*[2].

Probablemente, uno de los primeros materiales híbridos artificiales utilizados por el hombre fue el *adobe*, mezcla de arcilla y paja, empleado en la fabricación de ladrillos más resistentes y en la construcción de viviendas. Esta práctica es, casi con seguridad, muy anterior a la primera referencia cierta que tenemos de ello[3]. Al igual que este primitivo material, muchos materiales híbridos consisten en una serie de fibras de un determinado material introducidas en el seno de otro material de distinto grupo. Ejemplos típicos son el cemento o la resina reforzados por fibra de vidrio. Se consigue así combinar la resistencia a tracción del vidrio con la resistencia a compresión del cemento o con la flexibilidad de la resina, respectivamente.

La mayoría de los materiales desarrollados en la actualidad son materiales híbridos. Los exigentes requerimientos de las nuevas tecnologías son difícilmente satisfechos por los materiales simples, por lo que la combinación se hace cada vez más imprescindible.

1.5. Una propiedad básica: la densidad

En las descripciones anteriores hemos ido mencionando algunas de las propiedades macroscópicas que caracterizan a los distintos grupos de materiales. La mayoría de ellas requiere una descripción detallada, por lo que serán analizadas en el Bloque 3 de este libro. No obstante, existe una propiedad que, debido a su sencillez y generalidad, podemos presentar desde este mismo momento. Se trata de la **densidad**, o más rigurosamente la **densidad de masa**, y que representaremos por la letra griega δ. La *densidad* no es más que la *masa específica* de los materiales, esto es, el cociente entre la masa de una muestra (M) y su volumen externo (V):

$$\delta = \frac{M}{V} \tag{1.1}$$

Se trata, pues, de una magnitud intensiva, es decir, que no depende de la cantidad de muestra considerada (es a este tipo de magnitudes a las que debemos prestar más atención). La unidad habitual en el Sistema Internacional es el g/cm^3, aunque también se emplea el kg/m^3. En el Apéndice C puede encontrar las densidades de todos los elementos de la Tabla Periódica.

[2] Según nuestro criterio, la designación de *material híbrido* es claramente superior ya que, si bien una fina mezcla de —por ejemplo— diferentes materiales cerámicos legítimamente podría ser considerada un material compuesto, no podría considerarse un material híbrido dado que no estaría constituida por materiales pertenecientes a diferentes familias. Por el contrario, el concepto de *composite* no entraña inconveniente alguno y, en este libro, será tratado, en todo, como sinónimo de *material híbrido*.

[3] La que se menciona en la Biblia a propósito del pueblo de Israel, esclavo del faraón de Egipto.

© Ediciones Paraninfo

En la Tabla 1.1 se recogen los valores de la densidad de algunos materiales (no solo elementos) de interés tecnológico. Como puede comprobar, existen grandes diferencias entre algunas categorías de materiales, pero no entre otras; esto se debe a que nuestra clasificación de los materiales no se hizo atendiendo al valor de esta magnitud.

Nos asalta la siguiente pregunta: ¿se puede determinar la densidad de una mezcla a partir de las densidades de sus componentes? La pregunta es más compleja de lo que aparentemente parece. Simplifiquémosla suponiendo que nos referimos a un material híbrido, por ejemplo, constituido por solo dos materiales que al mezclarse mantienen su identidad, tal como se muestra en la Figura 1.9a.

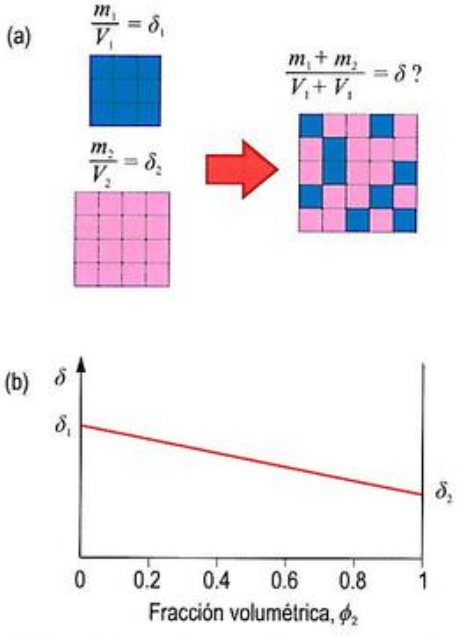


Figura 1.9. (a) Dos bloques de materiales 1 y 2 se mezclan para obtener un bloque híbrido. (b) Variación de la densidad de la mezcla en función de la fracción volumétrica de uno de los componentes.

Vamos a suponer que el componente 1 tiene una densidad δ_1 y el 2, una densidad δ_2. Supongamos, además, que para obtener la mezcla hemos partido de una masa m_1 del componente 1, que ocupaba un volumen V_1, y de una masa m_2 del componente 2, que ocupaba un volumen V_2. Si la mezcla resultante ocupa un volumen V, entonces según la definición, la densidad de la mezcla será:

$$\delta = \frac{m_1 + m_2}{V} \tag{1.2}$$

Y como $m_1 = \delta_1 V_1$ y $m_2 = \delta_2 V_2$, resultará que

$$\delta = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{\delta_1 V_1 + \delta_2 V_2}{V} = \delta_1 \frac{V_1}{V} + \delta_2 \frac{V_2}{V} \tag{1.3}$$

Expresión que nos brinda una sencilla interpretación: *la densidad de la mezcla es una media ponderada de las densidades individuales, siendo los factores de ponderación las fracciones volumétricas de los respectivos componentes.* (Esto a veces es referido como *ley de mezclas*). Si llamamos ϕ_i a la fracción volumétrica de los componentes, entonces

$$\delta = \delta_1 \phi_1 + \delta_2 \phi_2 \tag{1.4}$$

que como $\phi_1 + \phi_2 = 1$ se puede reescribir $\delta = \delta_1 (1 - \phi_2) + \delta_2 \phi_2$. En la Figura 1.9b se representa la variación de δ en función de la fracción ϕ_2.

Sucede a menudo, que lo que se conocen son las fracciones másicas de los componentes, pero no las fracciones volumétricas. ¿Es posible obtener una relación similar a la Expresión (1.4) en este caso? Lo es. Supongamos que la masa de toda la mezcla es M, entonces, la densidad de dicha mezcla, δ, vendrá ahora dada por:

$$\delta = \frac{M}{V} = \frac{M}{\frac{m_1}{\delta_1} + \frac{m_1}{\delta_1}} = \frac{1}{\frac{m_1}{M}\frac{1}{\delta_1} + \frac{m_2}{M}\frac{1}{\delta_2}} \tag{1.5}$$

que, designando por η_i las respectivas fracciones másicas, podemos reescribir como

$$\delta^{-1} = \eta_1 \delta_1^{-1} + \eta_2 \delta_2^{-1} \tag{1.6}$$

Se cumple, pues, una media ponderada, pero ahora con los inversos de la densidad. Es fácil generalizar las Expresiones (1.4) y (1.6) para el caso general de N componentes. A saber:

$$\delta = \sum_{i=1}^{N} \phi_i \delta_i \tag{1.7a}$$

$$\delta = \left[\sum_{i=1}^{N} \eta_i \delta_i^{-1} \right]^{-1} \tag{1.7b}$$

Por último, es posible demostrar que $\delta_i / \delta = \eta_i \phi_i$. Fíjese cómo puede hacerse:

$$\frac{\delta_i}{\delta} = \frac{m_i / V_i}{M / V} = \frac{m_i}{M}\frac{V}{V_i} = \eta_i \phi_i \tag{1.8}$$

Desgraciadamente, los cálculos con otras propiedades no son tan simples como en este caso, pero tendremos ocasión de estudiarlos con detalle.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 1.1. Densidades de algunos materiales seleccionados.

MATERIAL	δ (g/cm^3)
Metálicos	
Aluminio	2.7
Aleaciones de aluminio	2.6 - 2.9
Berilio	1.8
Aleaciones de berilio	1.8 - 2.2
Cinc	7.1
Aleaciones de cinc	5.2 - 7.2
Circonio	6.6
Aleaciones de circonio	6.4 - 6.8
Cobalto	8.9
Aleaciones de cobalto	8.1 - 9.1
Cobre	8.9
Aleaciones de cobre	7.3 - 9
Cromo	7.2
Estaño	7.3
Aleaciones de estaño	7.2 - 8.6
Hierro	7.9
Aceros	7.4 - 9
Fundiciones férreas	6.9 - 8
Magnesio	1.7
Aleaciones de magnesio	1.7 - 1.9
Molibdeno	10.2
Aleaciones de molibdeno	10 - 12
Niobio	8.57
Aleaciones de niobio	7.9 - 10.5
Níquel	8.9
Aleaciones de níquel	7.8 - 9.2
Oro	19.3
Osmio	22.7
Plata	10.5
Platino	21.4
Plomo	11.4
Aleaciones de plomo	8.8 - 11.4
Tantalio	16.7
Aleaciones de tantalio	16.5 - 16.9
Titanio	4.5
Aleaciones de titanio	4.3 - 5.1
Uranio	18.9
Wolframio	19.3
Aleaciones de wolframio	12.4 - 19.6
Moleculares	
Hielo, H_2O	0.92
Grafito, alta resistencia	1.8
Telurio	6.2

MATERIAL	δ (g/cm^3)
Cerámicos	
Alúmina, Al_2O_3	3.9 - 4
Berilia, BeO	2.8 - 3
Calcita (mármol, caliza)	2.7 - 2.85
Carburo de silicio, SiC	2.5 - 3.2
Carburo de titanio, TiC	4.8 - 5.0
Carburo de wolframio, WC	15.5 - 15.9
Carburo de circonio, ZrC	6.6 - 6.7
Cemento	2.4 - 2.5
Diamante	3.5
Haluros alcalinos	3.1 - 3.6
Magnesia, MgO	3.54 - 3.58
Mullita	2.7 - 2.85
Nitruro de silicio, Si_2N_4	2.4 - 3.2
Rocas comunes	2.2 - 3
Vidrio de borosilicato	2.1 - 2.6
Vidrio de sílice, SiO_2	2.15 - 2.23
Vidrio sódico-cálcico	2.44 - 2.52
Vitrocerámica	1.9 - 2.6
Poliméricos	
Acrilonitrilobutadieno-estireno (ABS)	1.01 - 1.21
Corcho (corecork)	0.11 - 0.27
Epoxi (EP)	0.96 - 1.35
Fenol formaldehído (PF)	1.24 - 1.32
Goma de butadieno (BR)	0.91 - 0.94
Goma de estireno-butadieno (SBR)	0.94 - 0.96
Goma de nitrilo (NBR)	0.95 - 1.02
Madera (DM, aglomerado, etc.)	0.15 - 1.3
Poliamida (nylon, PA)	0.99 - 1.42
Policarbonato (PC)	1.14 - 1.4
Policloropreno (CR)	1.23 - 1.3
Policloruro de vinilideno (PVDC)	1.65 - 1.72
Poliéster (UP)	1.01 - 1.4
Poliestireno (PS)	1.03 - 1.17
Polietileno (PE)	0.92 - 1.24
Poliisopreno (caucho natural)	0.93 - 0.97
Polimetilmetacrilato (PMMA)	1.11 - 1.22
Polipropileno (PP)	0.89 - 1.16
Politetrafluoroetileno (PTFE)	2.14 - 2.2
Poliuretano (PUR)	1.04 - 1.06
Híbridos	
Cermet	11 - 12.5
CFRP	1.4 - 1.7
GFRP	1.5 - 2.0

© Ediciones Paraninfo

1.6. ¿Por qué estudiar los materiales?

Hay una razón casi inmediata: solo un conocimiento profundo de cómo están hechos, cómo se comportan y cómo soportan las inclemencias exteriores nos permitirá la selección juiciosa de un material destinado a una determinada aplicación entre miles de candidatos. Tal elección no es una cuestión elemental porque sucede, a menudo, que los requerimientos de la aplicación no son satisfechos completamente por ninguno de los materiales disponibles, lo que obliga a sacrificar alguna de las exigencias y a llegar a un compromiso que, a veces, puede exigir retornar a la fase de diseño. Así pues, el asunto no es nimio.

Pero hay una razón adicional de peso: la lista de materiales disponibles nunca es suficiente. A pesar de los impresionantes logros alcanzados en el campo de los materiales en las últimas décadas, aún queda muchísimo por hacer. Las nuevas tecnologías demandan continuamente nuevos materiales. El progreso en la investigación sobre materiales solo es posible apoyándose en los avances y en los descubrimientos anteriores, que deben, por tanto, ser bien conocidos. La búsqueda y desarrollo de nuevos materiales se convirtió en un proceso sistemático en la segunda mitad del siglo XX y se intensificó extraordinariamente a partir de la década de los ochenta hasta convertirse en un elemento básico del progreso tecnológico. Se necesitan materiales que soporten temperaturas extremas, que sean más resistentes a la rotura, que transporten la corriente eléctrica sin resistencia, que puedan deformarse sin límites en su proceso de fabricación, etc. De hecho, el descubrimiento de nuevos materiales con nuevas o mejores propiedades abre campos de aplicación insospechados que, a su vez, exigen una mejora de los materiales existentes en un proceso que no tiene fin (Figura 1.10).

Figura 1.10. Círculo sin fin que representa cómo la consecución de nuevos materiales permite el abordaje de nuevos proyectos, los cuales, a su vez, espolean la búsqueda de nuevos materiales.

Pero, además de estas dos razones generales, existen también otras ligadas a aplicaciones más concretas (Figura 1.10). Citaremos a continuación algunas de ellas.

1.6.1. Las energías renovables

Los materiales desempeñan un importante papel en el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía. Por ejemplo, la conversión directa de energía solar a eléctrica es hoy en día posible mediante las denominadas *células fotovoltaicas* (Figura 1.11a). Con la actual tecnología, estos dispositivos resultan caros y no muy eficientes, pero la fuente de energía solar que aprovechan es un recurso limpio e inagotable. Por ello, no cesa la investigación en busca de nuevos diseños más rentables, que involucran nuevos materiales.

En la conversión de la energía eólica, no solo están presentes problemas de diseño (Figura 1.11b). La geometría de una pala de la hélice puede ser crucial, pero no menos importante es el material que da realidad a ese diseño. Muchos elementos de este están condicionados por las propiedades del material con el que se implementará, de modo que es muy probable que el diseño óptimo ni siquiera sea realizable, pero hay que jugar con las cartas de la baraja de las que se dispone.

Las denominadas *pilas de combustible* (Figura 1.11c) plantean problemas, todavía sin resolver, relacionados con catalizadores, pero también es urgente encontrar una forma segura de almacenar grandes cantidades de hidrógeno en pequeños volúmenes. Se estudian hoy en día materiales sólidos que logren el confinamiento, pero la tecnología todavía presenta problemas. Los transportes podrían verse revolucionados si estos lograran solventarse.

1.6.2. Los transportes

Incluso con la tecnología actual, los transportes son susceptibles de una importante mejora: la reducción de las cantidades tan significativas de energía que consumen. Una primera vía (en la que se trabaja desde hace tiempo) es la reducción del peso de los vehículos mediante el empleo de materiales con una resistencia equiparable o superior a la de los actuales, pero de menor densidad (Figura 1.11d). Otra vía es la de la mejora del rendimiento de los motores de explosión, lo que podría lograrse si se dispusiera de materiales que soportasen temperaturas de trabajo más altas. Ambas cuestiones requieren el desarrollo de nuevos materiales.

Hay en marcha una opción más revolucionaria. Si se solventase de manera satisfactoria el problema del almacenamiento y de la producción de electricidad con equipos portátiles, los motores de explosión en los automóviles podrían verse reemplazados, en breve tiempo, por motores

© Ediciones Paraninfo

Figura 1.11. Algunos ejemplos de campos donde la investigación en materiales ha desempeñado un papel decisivo en nuestra sociedad: (a) paneles fotovoltaicos, (b) parque eólico, (c) pila de combustible, (d) elementos plásticos en automóviles, (e) tren de levitación magnética, (f) transbordador espacial, (g) futurible ascensor espacial, (h) reciclado de materiales, (i) Giralda de Sevilla, un ejemplo de construcción a base de piedra y ladrillo, y (j) ciudad futurista.

eléctricos. La consecución de materiales superconductores a temperatura ambiente introduciría importantes mejoras que afectarían al diseño y al rendimiento de los motores, pero también permitirían materializar otros conceptos más revolucionarios como el transporte mediante levitación magnética (Figura 1.11e).

1.6.3. La tecnología aeroespacial

La tecnología espacial requiere, a menudo, la confluencia de muchas propiedades en un mismo material, lo que no siempre es posible. Los materiales deben soportar un amplio rango de temperaturas y cambios bruscos, pero deben ser ligeros al mismo tiempo (Figura 1.11f). Esto supone un continuo reto para la investigación en materiales. Es difícil encontrar materiales que reúnan tan dispares características. La tecnología aeroespacial utiliza masivamente los materiales híbridos. Probablemente, estos sean los materiales del futuro porque sucede a menudo que los logros alcanzados en tecnologías de vanguardia como la aeroespacial acaban siendo trasladados más tarde a aplicaciones más mundanas que afectan al ciudadano de a pie. De modo que hay muchas ideas que aguardan silenciosas una oportunidad.

Sirva como ejemplo lo siguiente, que tal vez le suene al lector más a fantasía que a realidad: ¿sería posible tender un cable desde la superficie de la Tierra hasta una estación espacial en órbita geoestacionaria para que sirviera de guía a una cabina que ascendiera y descendiera por él (Figura 1.11g)? Este singular «ascensor espacial» tendría sin duda importantísimas repercusiones porque no puede imaginarse una mejor manera para alcanzar el espacio. El trasiego de personal y material de la estación orbital con la Tierra se haría más frecuentemente y, desde luego, de manera menos peligrosa. La idea no es descabellada en absoluto (aunque pueda parecerlo a primera vista) y el hombre ha culminado ya proyectos de dificultad comparable o aun mayor. ¿Cuál es entonces el problema? La respuesta es muy sencilla porque el problema más inmediato es conseguir el material que sea lo suficientemente resistente y ligero como para fabricar el cable. Un mínimo análisis conduce a que el acero (el mejor aliado de nuestra tecnología actual) no se le acerca ni de lejos. Pero, hoy en día, ya se piensa en un candidato idóneo (esto no quiere decir que la empresa ya esté conseguida porque quedan muchos problemas por resolver, en particular, cómo crear un cable continuo de la longitud requerida). El cable podría hacerse con fibras de nanotubos de carbono. Sea o no este el material finalmente elegido, la empresa parece cada vez más cerca de poder realizarse.

1.6.4. El medioambiente

La calidad medioambiental depende de nuestra habilidad para controlar la contaminación del aire (incluyendo las emisiones masivas de CO_2) y del agua. Las técnicas de control de la contaminación emplean diversos materiales. Además, los procedimientos de fabricación de los materiales deben producir una mínima degradación ambiental, esto es, mínima contaminación y mínima destrucción del paisaje en aquellos lugares de donde se extraigan las materias primas. Por ello, debe potenciarse el uso de aquellos materiales que admitan un sencillo reciclado (Figura 1.11h).

Hay, además, otro importante problema: la mayoría de los materiales que utilizamos proceden de fuentes no renovables, es decir, no son capaces de regenerarse. Entre ellos, se encuentran los materiales poliméricos, cuya principal fuente es el petróleo, y algunos metales. Estas fuentes no renovables se empobrecen paulatinamente, por lo que es necesario descubrir nuevas reservas o desarrollar nuevos materiales con propiedades comparables y con menos impacto medioambiental. Esta última alternativa constituye un importantísimo reto para los ingenieros y científicos de materiales.

1.6.5. La construcción

Aunque a veces se nos olvida, los materiales que el hombre ha venido utilizando para la construcción de viviendas, puentes, caminos, carreteras, etc., han cambiado drásticamente en el transcurso de la historia. Durante miles de años, la piedra, el ladrillo y un mortero sencillo a base de cal y de arena, junto con el poderoso aliado que constituía la madera, fueron todos los elementos de los que disponía el hombre para construir, y no fue poco lo que logró hacer con ello (Figura 1.11i).

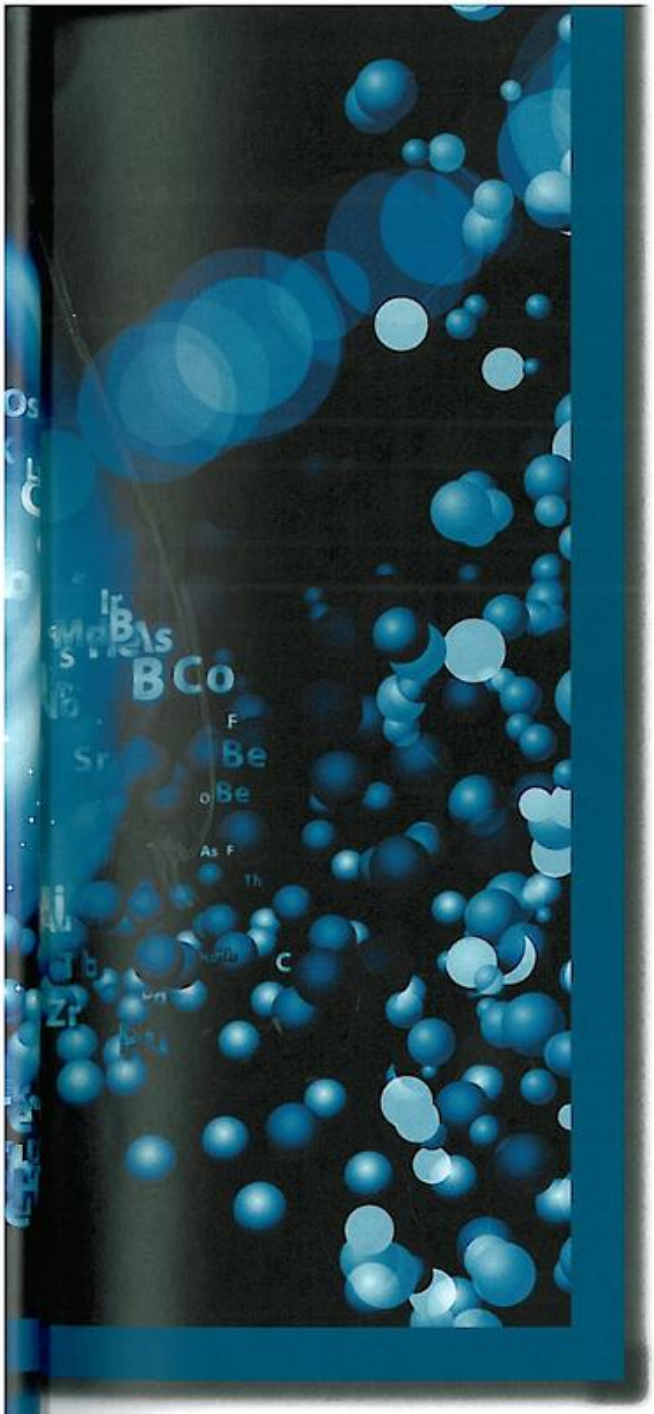
Desde entonces, un incesante reguero de nuevos materiales «de importancia menor» se ha introducido en la construcción y ha reemplazado a otros menos eficientes: así, la carpintería metálica de puertas y ventanas ha destronado en buena medida a la carpintería tradicional basada en la madera, se han incorporado materiales verdaderamente ignífugos y la fontanería cada vez hace más uso de materiales poliméricos.

Pero, sin duda, el cambio más importante fue el propiciado por la irrupción del hormigón armado y del acero, que cambiaron drásticamente los esquemas de construcción y ampliaron infinitamente las posibilidades (pilares en lugar de muros, espacios más diáfanos, edificios más altos). Del mismo modo, la introducción de nuevos materiales (no necesariamente provenientes del reino de los metálicos) puede volver a cambiar radicalmente los conceptos constructivos. Es difícil acertar en las tendencias que nos deparará el futuro, pero es obvio que la construcción de megapuentes y de megarrascacielos (en un momento en el que cada vez parece más obvio que los problemas de las grandes aglomeraciones urbanas solo podrán paliarse fomentando un modelo de crecimiento vertical y no horizontal) será uno de los elementos más innovadores y que cambiará la fisonomía de nuestras ciudades (Figura 1.11j).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Si, por algún cataclismo, todo el conocimiento quedara destruido y solo una sentencia pudiera pasar a las siguientes generaciones de criaturas, ¿qué enunciado contendría la máxima información en menos palabras? Yo creo que es la hipótesis atómica según la cual todas las cosas están hechas de átomos: pequeñas partículas que se mueven incesantemente, atrayéndose mutuamente cuando están a poca distancia, pero repeliéndose al ser apretadas unas contras otras.

Richard Phillips Feynman (1918-1988)

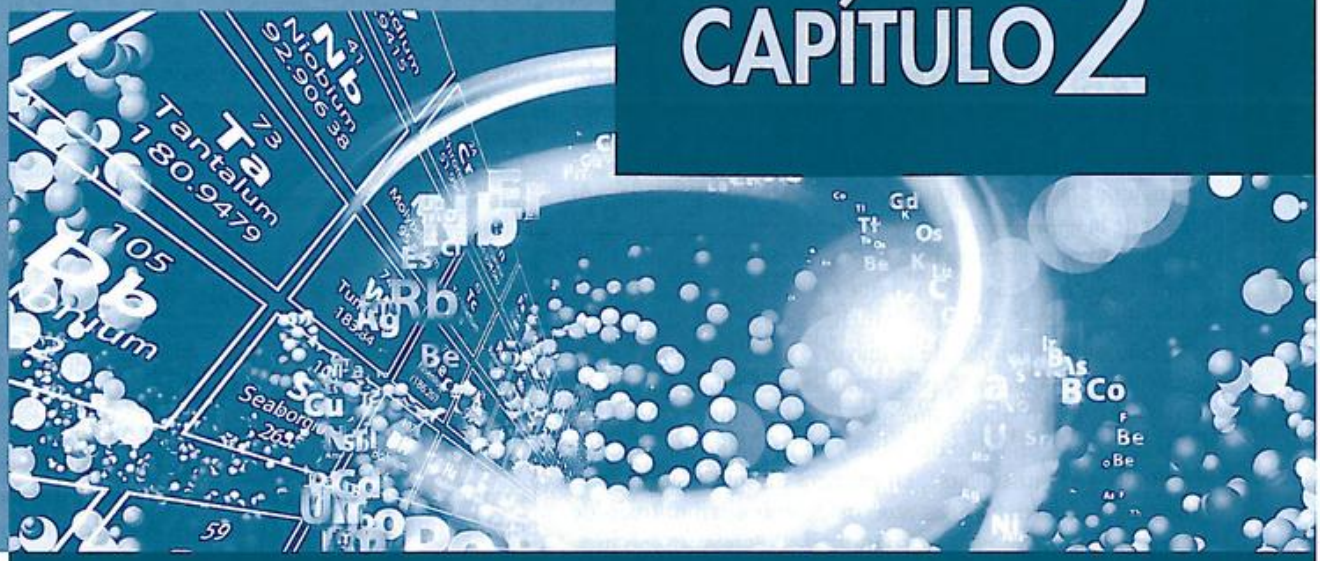


BLOQUE 1

La escala atómica de los materiales

Orden y desorden

CAPÍTULO 2



Estructura íntima de los materiales

CONTENIDO

2.1. Introducción
2.2. Las fuerzas interatómicas
2.3. Enlaces y tipos de materiales
2.4. Orden y desorden
2.5. Celdilla elemental y sistemas cristalinos
2.6. Notación cristalográfica
2.7. Características de una estructura cristalina

RECURSOS DIGITALES

Nota 2.1. La configuración electrónica
Nota 2.2. El enlace covalente
Nota 2.3. La asombrosa salamanquesa
Nota 2.4. La notación de Miller-Bravais

Adenda: Caracterización de materiales mediante difracción de rayos X

2.1. Introducción

Lógicamente, la naturaleza de los átomos que constituyen un material condiciona buena parte de sus propiedades. Al hablar de la naturaleza de los átomos, no solo nos referimos a cualidades como su masa o su volumen, sino también, y muy especialmente, al modo con el que dichos átomos se agregan y se enlazan unos con otros. Muchas de las propiedades de los materiales dependen de la mayor o menor fortaleza de la unión entre sus átomos, pero también del modo en el que estos se disponen; modo que a veces no es único. El que las propiedades de un trozo de cobre y de un diamante sean tan distintas puede justificarse, en primera instancia, aduciendo que las propiedades de los átomos de cobre, en el trozo de metal, y de los átomos de carbono, en el diamante, son muy diferentes, por lo que también lo serán las fuerzas de ligadura que los mantienen unidos. Sin embargo, esta no puede ser la única razón, como se desprende del hecho de que materiales que son químicamente idénticos en composición exhiben propiedades radicalmente diferentes. La afirmación de que el grafito y el diamante son químicamente idénticos parece grotesca. El grafito es blando y negro, con cierto brillo metálico, y el diamante, en cambio, es extraordinariamente duro y transparente. No obstante, tanto el grafito como el diamante están compuestos tan solo por átomos de carbono. Las extraordinarias diferencias entre ellos se deben únicamente a la forma en la que sus átomos están dispuestos.

Así pues, en relación con los materiales, la primera pregunta que debiéramos plantearnos es doble: *¿por qué los átomos tienden a agruparse y de qué modo lo hacen?* Afortunadamente, conocemos la respuesta: *los átomos se unen y se disponen de modo que la situación final sea la más estable posible.* La tendencia hacia la máxima estabilidad es un principio absolutamente general de la Naturaleza al que apelaremos con frecuencia a lo largo de este libro. Dicha tendencia es el resultado del compromiso entre dos directrices termodinámicas netamente diferentes: la de tener la menor energía, medida a través de la *entalpía* (H), y la de alcanzar el máximo desorden, esto es, la máxima *entropía* (S). La variable termodinámica que mejor reúne estos dos aspectos es la denominada *energía libre* o *de Gibbs* (G), que se define como:

$$G = H - TS \qquad (2.1)$$

Técnicamente, puede decirse que *el estado más estable de un determinado sistema* —como puede ser el constituido por un agregado de átomos— *es aquel para el cual su energía libre es mínima*, lo que puede conseguirse por disminución de H o por aumento de S.

Así pues, cuando los átomos de la materia no están moviéndose mucho de un lado para otro, se reúnen siguiendo la configuración con la energía libre más baja posible. Si, en cierto lugar, los átomos han encontrado una disposición que parece ser de baja energía, los átomos que están en alguna otra parte se dispondrán probablemente de la misma manera. Esta es la razón por la que muchos materiales poseen en su interior un ordenamiento repetitivo y casi matemático de sus átomos. Los materiales que gozan de esta organización interna se denominan **cristales** o **materiales cristalinos**. Los que no la poseen son conocidos como *materiales no cristalinos* o *amorfos*.

La existencia de *cristales* no debe sorprendernos. Ciertamente, el estado ordenado que representa el cristal puede ser el más estable, aun cuando posea menor entropía que el conjunto de los átomos separados. Esto será así siempre que la unión de dichos átomos conlleve una disminución de la entalpía que compense la disminución de entropía (nótese que la entropía aparece restando en la Expresión 2.1). En cualquier caso, si los átomos se unen —sea en un estado cristalino o amorfo— es porque dicho estado agregado resulta energéticamente más favorable (en lo que concierne a la energía libre). Si intentásemos separar un átomo del conjunto al que está unido, percibiríamos la resistencia de una fuerza que es el resultado de un intento por preservar el estado más estable. Decir que los átomos tienden a unirse porque entre ellos actúan fuerzas atractivas no es más que otra forma de hablar.

Dedicaremos este capítulo al estudio de la naturaleza de esas fuerzas que mantienen unidos a los átomos y a profundizar en el concepto de cristalinidad. Empezaremos por la primera cuestión.

2.2. Las fuerzas interatómicas

La Química nos ha enseñado que, en el caso del enlace, la tendencia hacia la mínima energía se traduce en la búsqueda de una determinada configuración de los electrones de valencia de los átomos, es decir, de sus electrones más externos (Nota 2.1). Para lograr la máxima estabilidad, los átomos tienden a *ganar*, a *perder* o a *compartir* electrones hasta quedar rodeados por ocho electrones de valencia. Esta es la conocida *regla del octeto*, que cuenta, no obstante, con muchas excepciones[1]. Dado que los gases nobles ya cuentan, de partida, con esta configuración, es lógico que sean químicamente inertes.

Cuando las condiciones son favorables, los átomos, pues, se aproximan entre sí, adquieren la configuración electrónica deseada y quedan así *enlazados*. La fortaleza del enlace entre

[1] Por ejemplo, el hidrógeno aspira a tener solo dos electrones y no ocho como establece la regla. Los elementos de transición (grupos del 3 al 12 de la Tabla Periódica) adquieren la máxima estabilidad cuando sus orbitales *d* están semillenos, lo que se consigue con solo cinco electrones.

dos átomos será tanto mayor cuanto mayor sea la energía liberada durante su unión, pues es exactamente esta energía la que habrá que proporcionar para lograr separarlos nuevamente. La distancia a la que quedarán separados los átomos enlazados no es casual, sino que es el resultado del equilibrio entre la fuerza de atracción que tiende a unirlos y la fuerza repulsiva que actúa cuando los átomos están demasiado cerca (de no existir estas fuerzas repulsivas, los materiales colapsarían en un punto). Los átomos, pues, quedan separados una distancia, denominada **longitud de enlace**, para la cual las fuerzas de atracción y de repulsión están equilibradas (ver Figura 2.1).

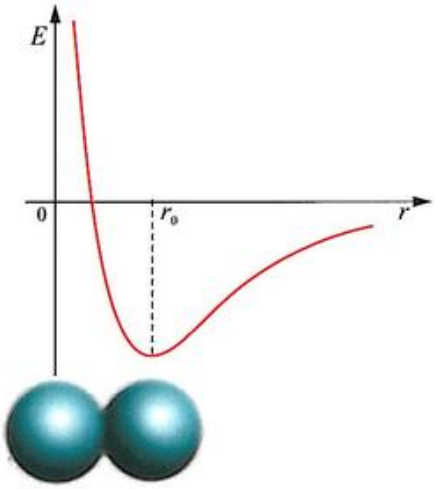


Figura 2.1. Variación de la energía que sienten dos átomos en función de la distancia *r* que los separa. Si la energía es negativa, entonces los átomos se atraen; si la energía es positiva, los átomos se repelen. El mínimo de la curva representa la situación más estable y la distancia a la que se produce este mínimo (r_0) representa la *longitud de enlace*.

La fuerza repulsiva es debida al solapamiento de las nubes electrónicas negativas, pero ¿cuál es la naturaleza de la fuerza de atracción? Del estudio minucioso de muchas sustancias, se ha concluido que la atracción entre átomos siempre es de naturaleza electrostática, aunque existen cuatro mecanismos diferentes, cuatro tipos de enlaces, que hacen posible esta atracción. Tres de ellos (**iónico**, **covalente** y **metálico**) suelen denominarse **enlaces primarios** o **fuertes**, en atención a su gran fortaleza. Por el mismo criterio, el cuarto tipo es conocido como **enlace secundario** o **débil**. Aunque la fortaleza de los enlaces primarios puede llegar a ser 1 000 veces superior a la de los secundarios, tanto unos como otros desempeñan un papel crucial en la constitución de los materiales.

La Tabla 2.1 compara la fortaleza de los diferentes mecanismos de enlace. Aunque la energía de enlace puede expresarse en julios, como cualquier otra energía, no resulta cómodo, porque el julio (J) se revela demasiado grande. Una unidad más apropiada para los órdenes de magnitud habituales en la escala atómica es el **electronvoltio** (eV) que equivale a $1.60 \cdot 10^{-19}$ J.

La subdivisión de los enlaces primarios en covalentes, iónicos y metálicos se hace más por motivos académicos que reales, pues sucede que la mayoría de las sustancias poseen enlaces que son diferentes graduaciones entre uno y otro tipo (la Naturaleza no es tan simple como desearíamos que fuera). Aun así, la clasificación resulta enormemente útil.

2.2.1. Enlace iónico

Se produce entre elementos *metálicos* y *no metálicos* muy alejados en la Tabla Periódica. Los átomos implicados tienen intereses complementarios para alcanzar la configuración electrónica más estable. Mientras unos tratan de *ceder* electrones (convirtiéndose en iones positivos o *cationes*), los otros tratan de *ganar* esos electrones (convirtiéndose en iones negativos o *aniones*). *El enlace iónico surge de la mutua atracción electrostática entre esos iones de carga opuesta.*

Un ejemplo típico lo constituye el cloruro sódico o sal común (NaCl). La fórmula NaCl puede inducirnos a pensar que los iones Na^+ y Cl^- se emparejan formando una «molécula de sal». Sin embargo, no existe tal cosa en estado sólido (solo si la sal es vaporizada podrían encontrarse unidades individuales formadas por un átomo de Na y otro de Cl). En estado sólido, los iones Na^+ y Cl^- se agrupan en gran número formando una disposición ordenada que se denomina *cristal* (Figura 2.2a). Cada ion se rodea de iones de signo contrario y siente su

Tabla 2.1. Energías típicas de los diferentes enlaces expresadas en distintas unidades.

Tipo de enlace	Energía de enlace		
	(kJ/mol)	(J/átomo)	(eV/átomo)
Iónico	340 - 800	$5.6 \cdot 10^{-19}$ - $1.3 \cdot 10^{-18}$	3.5 - 8.1
Covalente	270 - 610	$4.5 \cdot 10^{-19}$ - $1.0 \cdot 10^{-18}$	2.8 - 6.2
Metálico	20 - 240	$3.3 \cdot 10^{-20}$ - $4.0 \cdot 10^{-19}$	0.2 - 2.5
Secundario	< 40	$< 6.6 \cdot 10^{-20}$	< 0.4

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

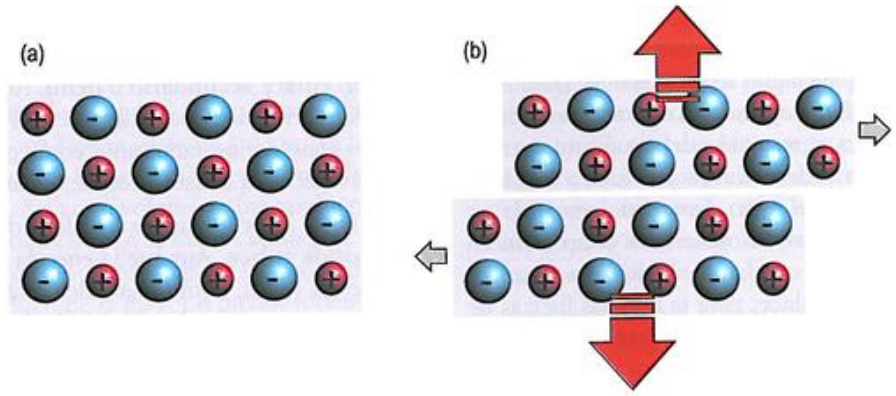


Figura 2.2. (a) Esquema bidimensional de un sólido iónico como el NaCl. (b) Explicación gráfica de la fragilidad de los sólidos iónicos.

atracción, al tiempo que también siente la repulsión de los iones del mismo signo. No obstante, como los iones del mismo signo se encuentran, en promedio, más alejados, el efecto total es una atracción y el material se mantiene cohesionado. Así pues, la fórmula empírica NaCl no hace referencia a una molécula de sal, sino simplemente a una proporción 1:1, esto es, un catión Na^+ por cada anión Cl^-.

La fortaleza del enlace iónico es extraordinariamente elevada. Tan importante como este hecho es su carácter **no direccional**: cuando dos iones de signo contrario se acercan, se establece entre ellos una atracción, sea cual sea la dirección en la que se aproximan.

Los materiales con enlace iónico son, en general, duros y frágiles, aislantes eléctricos y con puntos de fusión elevados. La *dureza*[2] y la *fragilidad* no son propiedades incompatibles. Los sólidos iónicos son duros debido a la fortaleza de las fuerzas entre iones, pero, al mismo tiempo, son quebradizos porque un pequeño desplazamiento de sus posiciones ordenadas es suficiente para situar unos iones enfrentados a otros del mismo signo, que se repelerán y provocarán la fractura del sólido (Figura 2.2b). Son malos conductores puesto que los electrones están firmemente ligados a los iones y estos tampoco pueden moverse. En cambio, sí conducen fundidos o disueltos porque entonces los iones pueden moverse libremente y participar en la conducción (conducción electrolítica).

[2] Por *dureza* entenderemos, en general, la resistencia que opone un material a ser penetrado por un punzón.

Tabla 2.2. Tabla Periódica de los elementos que muestra los valores de la electronegatividad de Pauling. Los colores establecen una escala de valores desde los más bajos (amarillo), a los más altos (violeta).

H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.57	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.80	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89 (1)	Lu 1.27	Hf 1.30	Ta 1.50	W 2.36	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.00	At 2.20	Rn 2.20
Fr 0.70	Ra 0.90 (2)	Lr 1.30	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

(1) →	La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10
(2) →	Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30

Son pocos los casos en los que un material exhibe un enlace iónico puro. Pauling propuso una expresión para cuantificar el porcentaje del carácter iónico (c_i) del enlace formado por dos determinados elementos A y B. Dicha expresión, dependiente de la diferencia de electronegatividades entre los dos elementos, fue la siguiente:

$$c_i = 100 \cdot \left[1 - \exp\left(-0.25 \cdot (\chi_A - \chi_B)^2\right) \right] \qquad (2.2)$$

donde χ_A y χ_B son las electronegatividades de los elementos A y B. Si los dos elementos son iguales, el carácter iónico será nulo. La electronegatividad de distintos elementos puede encontrarse en la Tabla 2.2 y el Ejercicio resuelto 2.1 ilustra el uso de esta ecuación.

Ejercicio resuelto 2.1

Calcule el porcentaje de enlace iónico de los compuestos NaCl y GaAs. Datos: χ (Na) = 0.93, χ (Cl) = 3.16, χ (Ga) = 1.81 y χ (As) = 2.18.

2.2.2. Enlace covalente

Se da entre elementos no metálicos relativamente próximos en la Tabla Periódica que alcanzan su configuración electrónica más estable compartiendo electrones. *Un enlace covalente consiste en un par de electrones compartido por dos átomos que ejerce una atracción sobre los núcleos de ambos y los mantiene unidos* (Figura 2.3).

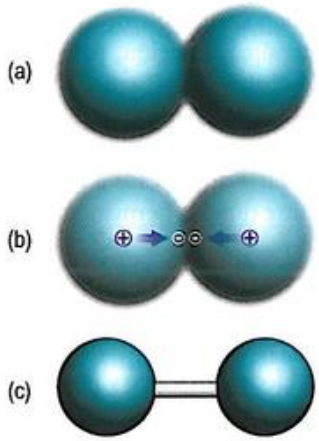


Figura 2.3. (a) Solapamiento de nubes electrónicas de dos átomos que da lugar a su enlace covalente. (b) El enlace es consecuencia de la atracción electrostática entre las cargas positivas de los núcleos y el exceso de carga negativa en la región de solapamiento. (c) Esquema de esferas unidas mediante varillas con el que habitualmente se representa el enlace covalente entre dos átomos.

El enlace covalente es, por tanto, un enlace **direccional**. Es esta la razón por la que dichos enlaces suelen representarse por medio de varillas (esto lo diferencia claramente del enlace iónico, en el cual cada ion siente atracciones y repulsiones en todas las direcciones que son debidas a sus vecinos de diferente y del mismo signo). La *direccionalidad* tiene también una importante consecuencia cuando un átomo se une covalentemente con más de un átomo. Si este es el caso, una vez entablado el primer enlace, el resto de los átomos deben acercarse según direcciones muy particulares para quedar enlazados. Buen ejemplo de esto lo constituyen la molécula de agua o la de metano, que se representan en la Figura 2.4.

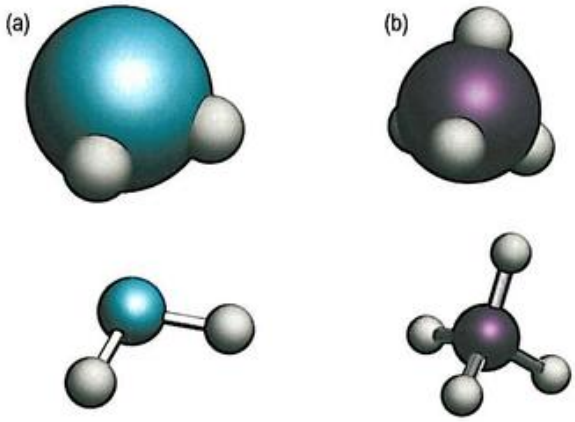


Figura 2.4. (a) Molécula de agua (H_2O) en la que el oxígeno (el átomo de mayor tamaño) se enlaza covalentemente con dos átomos de hidrógeno. Los dos enlaces covalentes forman un ángulo de 104.5°. (b) Molécula de metano (CH_4): los enlaces covalentes formados entre el carbono y los átomos de hidrógeno forman un ángulo de 109.5° entre sí, lo que da lugar a un tetraedro regular.

En el enlace covalente, los pares de electrones compartidos pueden ser solo uno (*enlace simple*), dos (*enlace doble*) o incluso tres (*enlace triple*). Tal es el caso de la molécula de oxígeno, O_2, que posee un enlace doble, esto es, O = O, o la del nitrógeno, N_2, que posee un enlace triple, N ≡ N. La fortaleza del enlace covalente (ya de por sí bastante elevada) crece, obviamente, con su mayor multiplicidad.

Una explicación razonable de los enlaces posibles, así como de su multiplicidad puede lograrse con la sencilla **teoría de Lewis**. Una justificación más rigurosa y satisfactoria requiere el conocimiento de la **teoría de orbitales atómicos**. En la Nota 2.2, se recoge un breve recordatorio de estos tópicos de la Química.

Lo que nos interesa remarcar aquí es que los átomos unidos por enlaces covalentes forman una nueva identidad que se denomina **molécula**. Las moléculas no siempre son agrupaciones de un reducido número de átomos; en las denominadas **macromoléculas**, el número de átomos implicados puede llegar a ser enorme (varios miles por ejemplo). ¿Po-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

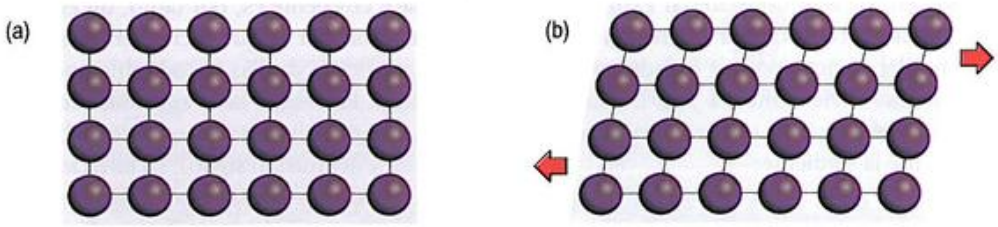


Figura 2.5. (a) Esquema bidimensional de un sólido covalente como el diamante. (b) Justificación de la gran fortaleza de un sólido covalente: los pequeñísimos desplazamientos atómicos que puedan producirse no enfrentarán iones de distinto signo, como sí ocurre con los iónicos.

dría ser el número de átomos enlazados covalentemente tan grande que la molécula que originaran fuera visible a simple vista? La respuesta es sí. Un trozo de diamante, por ejemplo, es una enorme colección de átomos de carbono, perfectamente ordenada, en la que cada átomo está unido a cuatro átomos vecinos mediante enlaces covalentes (Figura 2.5a). En cierto modo, un trozo de diamante es una molécula gigantesca. También existe un enlace covalente entre el silicio y el oxígeno en un cristal de cuarzo, aunque, en este caso, es solo parcialmente covalente (debido a que los átomos no comparten totalmente los electrones, sino que están parcialmente cargados, por lo que el enlace es algo iónico).

Aunque el enlace covalente es muy fuerte en todos los casos, las propiedades de los sólidos que lo poseen no son siempre semejantes. El enlace covalente da lugar a dos tipos muy diferentes de sólidos: los formados por redes de átomos unidos covalentemente (a los que llamaremos *sólidos covalentes reticulares*) y los formados por moléculas que interaccionan débilmente entre sí (a los que llamaremos *sólidos covalentes moleculares*). Los primeros suelen ser muy duros, aislantes eléctricos (en mayor o menor grado) y con puntos de fusión muy altos. Para deformar o fundir uno de estos materiales, hay que romper, precisamente, los enlaces covalentes (Figura 2.5b). La gran fortaleza de estos justifica la elevada dureza y los altísimos puntos de fusión. Los sólidos covalentes moleculares, por el contrario, suelen ser muy blandos, con temperaturas de fusión bajas o moderadas y eléctricamente aislantes. La baja dureza y el bajo punto de fusión se deben a la extremada debilidad de las fuerzas intermoleculares, ya que son estas las fuerzas que hay que vencer para deformar o fundir al material. Su carácter aislante se debe a la ausencia de cargas libres que puedan participar en la conducción de la corriente eléctrica (los electrones de los enlaces están fuertemente ligados y no pueden moverse libremente).

2.2.3. Enlace secundario

Aunque entre las moléculas también existen fuerzas que tienden a mantenerlas unidas, estas fuerzas son mucho más débiles que las que operan en el interior de la propia molécula, por lo que no es erróneo decir que las moléculas son entidades individuales y, en cierto modo, independientes. Estas fuerzas intermoleculares, también conocidas como **fuerzas de Van der Waals**, son las que constituyen los enlaces secundarios. La razón de su debilidad reside en que los átomos de la molécula ya han alcanzado su configuración electrónica estable mediante el enlace covalente. Por tanto, su interés por establecer nuevas uniones es prácticamente nulo. No obstante, cuando el enlace se establece entre átomos de distinta naturaleza, la compartición de electrones no es perfecta y sucede que un átomo retiene más cerca de sí el par de electrones de enlace; el resultado es una pequeña *polaridad* en la molécula que la convierte en un *dipolo*[3] (Figura 2.6a). Por ejemplo, la molécula de HCl será *polar* (y constituirá un dipolo eléctrico) puesto que el átomo de Cl, más electronegativo que el de H, atrae más hacia sí el par de electrones. Esta situación suele representarse como $\overline{H–Cl}$, donde la flecha indica el desplazamiento del par de electrones, o bien como $H^{\delta+}–Cl^{\delta-}$, donde los símbolos $\delta+$ y $\delta-$ indican que no llega a alcanzarse una carga electrónica entera positiva o negativa, es decir, que no llegan a formarse iones.

La situación descrita es tan solo una de las posibles. Los dipolos pueden generarse simplemente por fluctuaciones espontáneas, de cortísima duración, pero suficientes como para generar una débil atracción (Figura 2.6b). Ya sean dipolos *permanentes* o *instantáneos*, lo significativo es que pueden interaccionar con otras moléculas dipolares. No obstante, el carácter direccional varía de un caso a otro. Así, las fuerzas que se establecen entre dipolos permanentes son claramente direccionales, mientras que no lo son las originadas entre dipolos permanente-inducido o instantáneo-inducido.

La fuerza de atracción o repulsión que sufre una carga debida a un dipolo es pequeñísima cuando las distancias son grandes, porque los efectos atractivo y repulsivo de las cargas que componen el dipolo se contrarrestan mutuamente. La interacción solo cobra alguna importancia cuando las distancias son muy pequeñas. Se entiende, pues, que la interacción

[3] Un *dipolo* no es más que un par de cargas iguales, pero opuestas, separadas una pequeña distancia.

© Ediciones Paraninfo

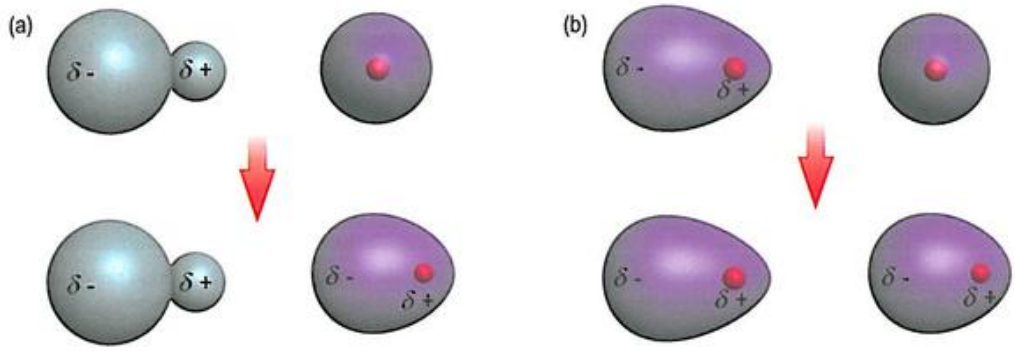


Figura 2.6. (a) Fuerzas de Van der Waals entre un dipolo permanente y un dipolo inducido. (b) Fuerzas secundarias entre un dipolo instantáneo y un dipolo inducido instantáneo.

entre dipolo y dipolo es todavía menos intensa, aunque no nula. Es lógico, entonces, que las distancias de enlace entre moléculas sean muy superiores a las distancias del enlace intramolecular (las primeras pueden llegar a ser del orden de 30 Å, frente a los 1 o 2 Å de las segundas).

La debilidad de las fuerzas secundarias no les resta importancia: de no existir, todas las sustancias moleculares serían gaseosas a cualquier temperatura. Un caso extremo se presenta, por ejemplo, en el argón sólido. El argón es un gas noble, completamente inerte, es decir, que no reacciona con ningún otro elemento. Esto es debido a su configuración electrónica, que, de partida, es ya la más estable posible. Puede decirse, pues, que cada átomo es una molécula monoatómica completamente saturada. Las fuerzas intermoleculares son, en este caso, extremadamente débiles, pero suficientes para que, a bajas temperaturas, cuando la agitación térmica de los átomos es mínima, estos se apilen y se mantengan juntos ordenadamente formando un sólido (en este caso concreto, el dipolo instantáneo se genera por las debilísimas fluctuaciones de carga que origina el propio movimiento de los electrones en la corteza atómica).

También algunos seres vivos han sabido sacar partido a las fuerzas secundarias, pese a su debilidad (Nota 2.3).

Ejercicio resuelto 2.2

Calcule la distancia media entre las moléculas de un gas en condiciones normales.

Digamos, por último, que entre las fuerzas secundarias destaca por su mayor fortaleza el denominado **puente de hidrógeno**, llamado así por el importante papel desempeñado por este elemento. En efecto, en el mencionado puente de hidrógeno, siempre interviene un átomo de hidrógeno de una molécula y otro átomo (de O, N o F) de otra molécula contigua. Cuando se establece el «puente», las dos moléculas quedan enlazadas (por fuerzas que no dejan de ser secundarias, pese a su mayor intensidad). La mayor fortaleza de esta fuerza secundaria es debido al pequeño tamaño de los átomos implicados, especialmente el del hidrógeno, no solo pequeño, sino casi desprovisto de su envoltura electrónica (constituida por un único electrón). Todo ello favorece que el átomo de la molécula contigua (de O, N o de F) pueda acercarse mucho, lo que aumenta la atracción eléctrica.

El enlace por puente de hidrógeno (con O y con N) tiene una importancia biológica extraordinaria. Es el responsable de las anómalas propiedades del agua[4], pero también de la estructura en hélice de las proteínas y de la unión de las dos cadenas de la doble hélice del ADN. Aunque algo más prosaico, también desempeña un importante papel en materiales constituidos por macromoléculas como, por ejemplo, los denominados *termoplásticos*, que estudiaremos en el Capítulo 6.

2.2.4. Enlace metálico

Este tipo de enlace, que se da entre elementos metálicos de la Tabla Periódica, es completamente diferente de los anteriores. En un metal, el enlace no se establece únicamente entre átomos adyacentes, sino que se trata más bien de una propiedad de todo el sólido. Los electrones de valencia no pertenecen a un solo átomo o a un par de átomos, sino que son compartidos por todo el material. Normalmente, cada átomo contribuye con uno o dos electrones a ese fondo común. Los átomos quedan así ionizados y rodeados por los electrones de valencia, que vagan libremente (*deslocalizados*) por todo el material como si constituyeran un *gas* (Figura 2.7a). *El conjunto formado por los cationes metálicos y los electrones de valencia dispersos resulta ser sumamente estable; los cationes se*

[4] Incidiremos de nuevo en este aspecto en el Capítulo 5 al tratar los materiales moleculares.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

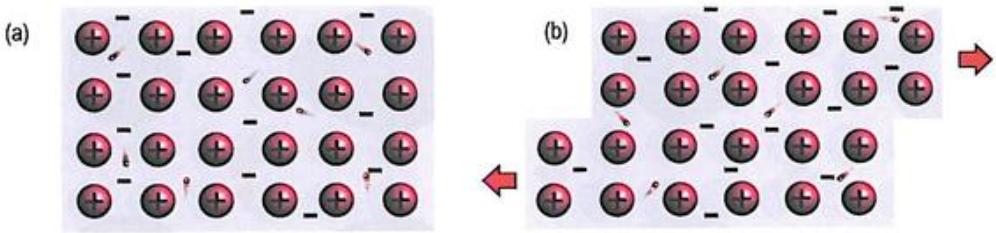


Figura 2.7. (a) Representación bidimensional de un sólido metálico. (b) Explicación gráfica de la alta deformabilidad de los sólidos metálicos.

ven atraídos por los electrones del gas, que, además, apantallan la repulsión de los cationes vecinos. Así pues, el gas de electrones mantiene unidos a los átomos como si se tratase de una especie de pegamento.

El enlace metálico, por tanto, es *no direccional*, puesto que no existe ninguna dirección especialmente intensa en la ligadura. Además, en términos generales, resulta ser el más débil de los tres enlaces de tipo primario.

Tal como sucedía en los sólidos iónicos y en los covalentes reticulares, los átomos de un metal también se ordenan sistemáticamente formando cristales porque la energía total es mínima cuando los iones se colocan siguiendo una disposición definida (aunque, en general, la energía del ordenamiento preferido no será mucho más baja que la de otros posibles). Como veremos más adelante, los átomos de muchos metales son como pequeñas esferas apiladas de la manera más apretada y compacta posible.

Los sólidos metálicos son buenos conductores, tanto eléctricos como térmicos, debido a la gran movilidad de los electrones de valencia que constituyen el «gas». Tienen puntos de fusión desde muy bajos a muy altos y son dúctiles y maleables (calificativos opuestos a quebradizo), pues su deformación no implica ni ruptura de enlaces, ni mayor aproximación de iones del mismo signo (Figura 2.7b).

2.2.5. Consideraciones finales

Como conclusión y a modo de resumen, en la Tabla 2.3 se muestra una sinopsis de los diversos tipos de materiales y de sus propiedades más representativas.

Conviene hacer una última consideración en relación al tamaño de los átomos y a la naturaleza del enlace. Se trata del hecho de la dificultad de definir con precisión el tamaño de los átomos debido a que la corteza electrónica no tiene un contorno perfectamente delimitado. Experimentalmente, pueden utilizarse, como una indicación del tamaño atómico, las distancias medidas entre los núcleos de átomos vecinos en moléculas y cristales. Sin embargo, las distancias internucleares medidas en las que interviene un átomo determinado varían considerablemente con la naturaleza de las fuerzas responsables del enlace. Por ejemplo, un átomo de sodio

Tabla 2.3. Relación entre el tipo de enlace y las propiedades más representativas de los diferentes grupos de materiales.

		Covalente (molecular)	Covalente (reticular)	Iónico	Metálico
Partículas componentes		Moléculas	Átomos	Cationes y Aniones	Cationes y electrones deslocalizados
Fuerza de enlace entre partículas		Van der Waals	Atracción entre núcleos y electrones compartidos (e. covalente)	Atracción cationes-aniones (e. iónico)	Atracción cationes-electrones (e. metálico)
Propiedades	Mecánicas	Muy blandos	Muy duros	Muy duros y frágiles	Duros o blandos
	Eléctricas	Aislantes	Aislantes	Aislantes	Conductores
	Punto de fusión	Bajo o moderado	Muy alto	Muy alto	De bajo a alto
Materiales (ejemplos)		Materiales poliméricos (plásticos) y materiales moleculares (agua)	Materiales cerámicos covalentes (diamante)	Materiales cerámicos iónicos (cloruro sódico)	Materiales metálicos (hierro)

© Ediciones Paraninfo

en un enlace covalente tiene un radio atómico de 1.57 Å; en un enlace metálico, de 1.86 Å, y, en un enlace iónico, de 0.99 Å (Figura 2.8). E incluso, estas cifras representan valores promedios. Por eso se hace indispensable, al menos, hablar de un radio atómico covalente, de uno metálico y de otro iónico, según el caso.

En la Tabla 2.4, se recogen los valores de los radios metálicos, covalentes e iónicos de algunos elementos.

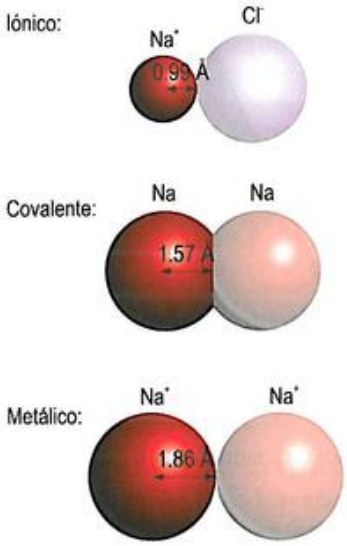


Figura 2.8. Comparación de los radios covalente, metálico e iónico para el Na. Independientemente del tipo, el radio siempre se define como la mitad de la distancia entre dos átomos unidos por un determinado tipo de enlace. El radio covalente se basa en la molécula Na_2, que solo se encuentra en el sodio gaseoso. Siguiendo la costumbre habitual, los átomos enlazados covalentemente se han representado como esferas interpenetradas.

2.3. Enlaces y tipos de materiales

Como ya se indicó en el capítulo anterior, no existe una correspondencia exacta entre los diversos tipos de enlaces y las familias de materiales que introdujimos en dicho capítulo. La Figura 2.9 ilustra esta cuestión.

Los materiales metálicos poseen, obviamente, enlace metálico. Sin embargo, la situación es algo más complicada para los materiales cerámicos. Bajo el nombre de *cerámicos*, pueden incluirse sólidos que tienen un enlace completamente covalente (como es el caso del diamante y del silicio), sólidos que poseen un enlace completamente iónico (como el NaCl) y sólidos con todas las gradaciones posibles entre uno y otro

Tabla 2.4. Tabla Periódica que muestra los valores de radios metálicos, covalentes e iónicos de algunos elementos a temperatura ambiente y 1 atm de presión. Los valores, expresados en picómetros (1 pm = 10^{-12} m), corresponden a radios metálicos si son elementos metálicos, a radios covalentes simples para los no metales y a radios iónicos para los iones que se han considerado (estos valores pueden presentar importantes variaciones según la fuente consultada).

Li 157 Li^+ 60	Be 112 Be^{2+} 31											B 88	C 77	N 74 N^{3-} 132	O 66 O^{2-} 140	F 64 F^- 133	
Na 186 Na^+ 99	Mg 112 Mg^{2+} 65											Al 143 Al^{3+} 50	Si 111 Si^{4+} 41	P 98 P^{3-} 212	S 88 S^{2-} 184	Cl 79 Cl^- 181	
K 235 K^+ 133	Ca 197 Ca^{2+} 99	Sc 164 Sc^{3+} 81	Ti 147 Ti^{2+} 86	V 135 V^{5+} 79 V^{3+} 64	Cr 129 Cr^{3+} 87 Cr^{2+} 62	Mn 137 Mn^{2+} 83	Fe 126 Fe^{3+} 77 Fe^{2+} 65	Co 125 Co^{3+} 79 Co^{2+} 71	Ni 125 Ni^{2+} 70	Cu 128 Cu^+ 96 Cu^{2+} 79	Zn 138 Zn^{2+} 74	Ga 153 Ga^{3+} 62	Ge 122	As 121	Se 117 Se^{2-} 198	Br 114 Br^- 195	
Rb 250 Rb^+ 148	Sr 215 Sr^{2+} 113									Ag 144 Ag^+ 126	Cd 149 Cd^{2+} 97	In 167 In^{3+} 81	Sn 158 Sn^{2+} 88	Sb 141 Sb^{3+} 90	Te 137 Te^{2-} 221	I 133 I^- 216	

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Figura 2.9. Enlace característico de los diferentes tipos de materiales.

tipo de enlace. Además, existen también materiales cerámicos, como el grupo de los silicatos, en los que conviven enlaces claramente iónicos con otros manifiestamente covalentes. Se habla, en este caso, de materiales con *enlace mixto*. En los materiales moleculares, intervienen tanto enlaces covalentes como fuerzas secundarias. Una situación parecida puede presentarse en algunos materiales poliméricos; otros, sin embargo, forman retículos en los que el enlace es totalmente covalente.

El tetraedro de la Figura 2.9 no es solo una representación conveniente, está inspirada en el llamado **triángulo de Ketelaar** (más apropiadamente, **triángulo de Arkel-Ketelaar**). Se trata de un triángulo en cuyos vértices se representan los tres tipos de enlaces primarios (iónico, covalente y metálico) y que resulta de representar la *diferencia de electronegatividades* ($\Delta\chi$) frente a la *electronegatividad promedio* ($\overline{\chi}$) de los elementos de tres compuestos extremos, tal como se muestra en la Figura 2.10. Cualquier otro compuesto binario quedará ubicado en alguna zona del interior de dicho triángulo.

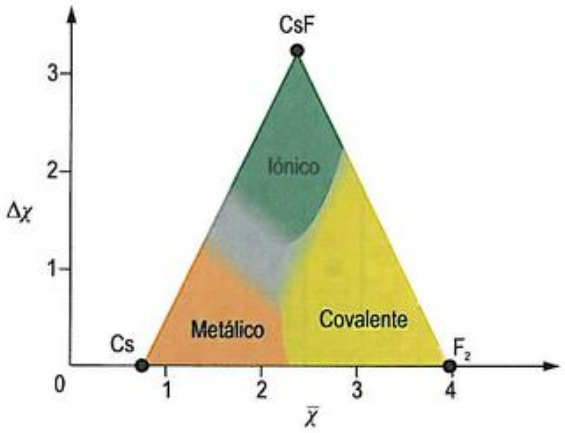


Figura 2.10. El «triángulo de Ketelaar» muestra cómo puede utilizarse el valor de la diferencia y el valor promedio de electronegatividades para clasificar el tipo de enlace.

Dos elementos unidos por enlace iónico poseerán una elevada diferencia de electronegatividades, por lo que la electronegatividad de un elemento será alta y la del otro, baja, y la electronegatividad promedio tomará un valor intermedio. Por ejemplo, el compuesto CsF, con $\Delta\chi = 3.19$ y $\overline{\chi} = 2.38$, se localiza en el vértice *iónico* del triángulo.

Dos elementos unidos covalentemente estarán caracterizados por una pequeña diferencia de electronegatividades. Tales compuestos se ubican en la base del triángulo. Dado que los compuestos binarios de enlace covalente se forman por lo general entre no metales con altas electronegatividades, se infiere que la región covalente del triángulo se halla en la esquina inferior derecha. Esta esquina del triángulo está ocupada por el F_2, que tiene $\Delta\chi = 0$ y $\overline{\chi} = 3.98$ (el valor máximo de electronegatividad de Pauling).

El enlace metálico también se caracteriza por una diferencia pequeña en la electronegatividad y se ubica también en la base del triángulo; no obstante, en el enlace metálico, las electronegatividades son bajas y también lo serán el valor promedio, por lo que, en consecuencia, el enlace metálico ocupará la esquina inferior izquierda del triángulo. La esquina izquierda está ocupada por el Cs, que tiene $\Delta\chi = 0$ y $\overline{\chi} = 0.79$ (el valor mínimo de la electronegatividad de Pauling). Emplear el *triángulo de Ketelaar* posee una ventaja clara sobre la simple diferencia de electronegatividades: con él, es posible distinguir entre los enlaces covalente y metálico, caracterizados por una pequeña diferencia de electronegatividad.

2.4. Orden y desorden

Dijimos en el Apartado 2.1 que los materiales podían ser *cristalinos* o *amorfos* dependiendo de la disposición de sus partículas componentes (átomos, iones o moléculas).

En los **materiales cristalinos**, las partículas componentes muestran un ordenamiento regular que da como resultado un patrón que se repite en las tres dimensiones del espacio y a lo largo de muchas distancias atómicas. Los sólidos cristalinos poseen internamente un **orden de largo alcance**. La situación en un cristal es tal que el entorno de un determinado tipo de átomo siempre es el mismo (los mismos átomos vecinos y a idénticas distancias)[5].

En los **materiales amorfos**, los átomos siguen un ordenamiento muy localizado, restringido a pocas distancias ató-

[5] Obviamente, el que el enlace del material sea direccional o no condicionará el tipo de ordenamiento de sus átomos: si el enlace es direccional, los átomos habrán de ordenarse de modo que respeten los ángulos de enlace; si es no direccional, los átomos tenderán a ordenarse compactamente y obedeciendo únicamente ciertas reglas geométricas relacionadas con sus tamaños.

© Ediciones Paraninfo

micas y que, por tanto, no se repite en las tres dimensiones del espacio. Se habla de un **orden local** o **de corto alcance**. En la Figura 2.11, se ilustran los conceptos de largo y corto alcance en un esquema bidimensional.

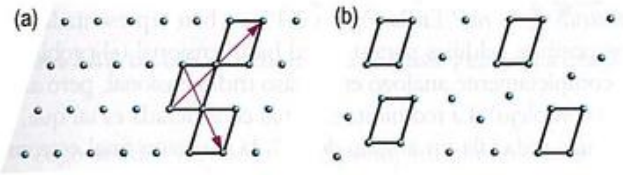


Figura 2.11. Ilustración de los conceptos: (a) de orden de *largo alcance* y (b) de *corto alcance*. En este último, el orden solo se restringe a ciertas zonas. Los puntos pueden representar un átomo, una molécula o un grupo de átomos o de moléculas.

El orden de corto alcance de los sólidos amorfos es similar al que poseen los líquidos y puede verse como una herencia del estado líquido que permanece cuando los materiales se solidifican (de hecho, un material amorfo puede considerarse un líquido muy viscoso). No obstante, existen algunos líquidos que presentan un ordenamiento intermedio entre el desorden de un líquido ordinario y la ordenación periódica de un sólido cristalino. Estos materiales líquidos son conocidos como *cristales líquidos* y están muy presentes en la tecnología actual, pues son la base de muchos dispositivos de visualización *(displays)*.

Aunque la mayor parte de los *materiales metálicos* son cristalinos en condiciones ordinarias, algunos de ellos se tornan amorfos cuando se solidifican bruscamente a partir del estado líquido. Los *materiales cerámicos* pueden ser cristalinos (como el diamante), pero también pueden ser amorfos (como, por ejemplo, los vidrios). En general, la no cristalinidad en los cerámicos no exige velocidades de enfriamiento tan severas como en el caso de los metales y puede obedecer a razones muy complejas. Los *materiales moleculares* suelen ser cristalinos, aunque aquellos que poseen moléculas con gran número de átomos pueden encontrar difícil la adopción de un esquema cristalino. Los *materiales poliméricos* son inherentemente no cristalinos, aunque algunos de ellos pueden mostrar cierto grado de cristalinidad, rara vez será completa.

Actualmente, la distinción entre un material cristalino y uno amorfo se realiza usando *técnicas de difracción*. Un material cristalino muestra patrones de difracción característicos cuando se irradia, por ejemplo, con radiación X. Estos patrones permiten conocer, incluso, la pauta concreta que siguen los átomos en su ordenamiento. Los materiales amorfos, en cambio, no muestran patrones de difracción (vea la Adenda «Caracterización de materiales mediante difracción de rayos X» para mayor información).

Pero el ordenamiento interno de los materiales cristalinos puede ponerse también de manifiesto por métodos más sencillos. Una consecuencia de la naturaleza cristalina es que la intensidad de la ligadura entre átomos debe variar según qué dirección consideremos. Los cristales son necesariamente **anisótropos**, lo que significa que los materiales cristalinos deberían contener planos a través de los cuales fuera más fácil romperlos que por otros. Y, efectivamente, tales planos existen, se denominan **planos de clivaje** o **de exfoliación**, y son bien conocidos por los tallistas de piedras preciosas (gemas). Una segunda evidencia del carácter cristalino de algunos materiales es la propia forma externa de dichos materiales. Dicha forma a menudo sugiere que el material se ha construido adicionando bloques elementales idénticos, lo que delata un orden interno, algo que ya fue intuido por los mineralogistas del siglo XVIII.

Por ejemplo, la Figura 2.12a muestra la forma de un cristal típico de cuarzo. Aunque no todas las caras del cristal tienen la misma longitud, los ángulos que forman entre sí son exactamente iguales a 120°. Esto hace pensar que el bloque constructivo de ese cristal es hexagonal. La geometría interna de un cristal de sulfuro de hierro también queda evidenciada por su forma externa, mostrada en la Figura 2.12b. Nuevamente, el cristal puede no ser un cubo perfecto, pero las caras son exactamente perpendiculares entre sí, lo que sugiere un bloque elemental cúbico.

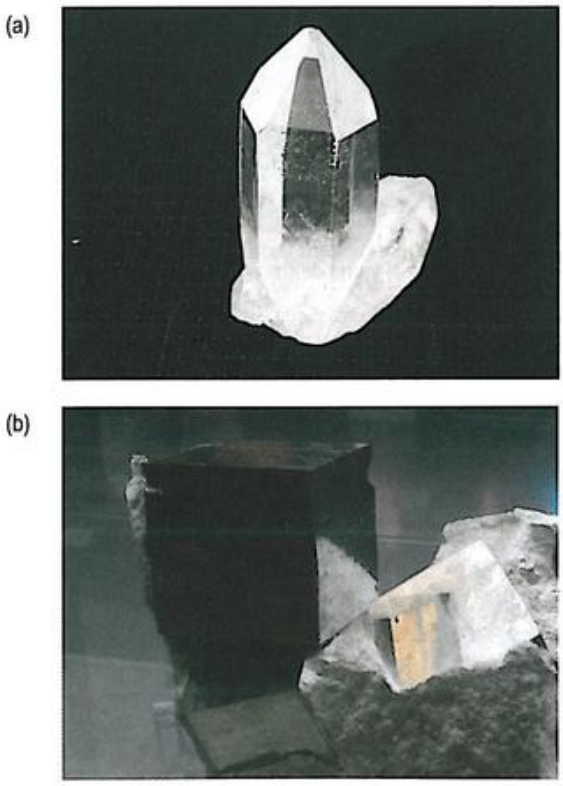


Figura 2.12. La forma exterior de los cristales denota la existencia de bloques constructivos internos. (a) Cristal de cuarzo. (b) Cristal de pirita (sulfuro de hierro).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

2.5. Celdilla elemental y sistemas cristalinos

Ahora daremos un paso hacia la abstracción. Si los cristales pueden considerarse como el resultado de la repetición de bloques de átomos estructuralmente idénticos, cabe pensar que muchos de ellos seguirán un patrón que solo difiere en la naturaleza de los propios átomos, pero no en el orden concreto con el que estos se disponen. Podría decirse de estos cristales constituidos por átomos diferentes que tienen, no obstante, un orden subyacente común, del que pueden derivarse propiedades también comunes. Descubrir estas semejanzas es, obviamente, sumamente interesante y a ello han dedicado grandes esfuerzos los cristalógrafos.

Si mentalmente quitáramos, uno a uno, los átomos de un cristal y marcásemos con un punto el lugar que estos ocupaban, el resultado sería una distribución periódica de puntos en el espacio que se denomina **red espacial**. Cualquier fragmento de esta red que, por traslación en las tres direcciones del espacio, permita reproducir la red completa se denomina **celdilla unidad** (o **celdilla elemental**). La Figura 2.13 ilustra una red espacial y una celdilla unidad.

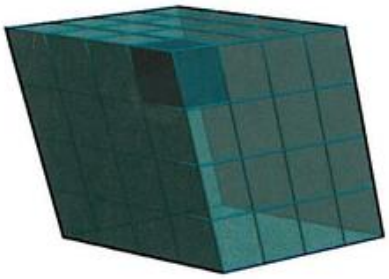


Figura 2.13. Red espacial y una de sus posibles celdillas unidad.

Las longitudes de las aristas de la celdilla se designan, habitualmente, por las letras a, b y c y se denominan *longitudes axiales*. Los ángulos que forman las caras entre sí se designan por α, β y γ, y se denominan *ángulos interaxiales*. Estos seis valores (tres longitudes y tres ángulos) son conocidos globalmente como *parámetros reticulares* o *cristalinos*. La Figura 2.14 muestra dos celdillas elementales con sus respectivos parámetros.

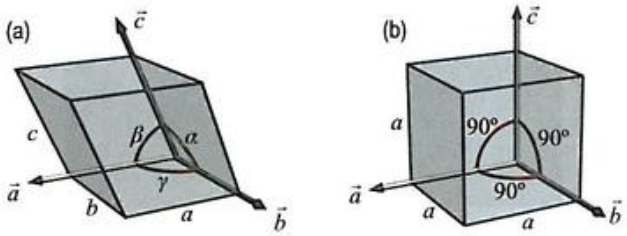


Figura 2.14. Celdilla unidad y parámetros reticulares: (a) una celdilla genérica, (b) una cúbica.

Obviamente, existen infinitas posibilidades en la elección de esta celdilla. En la Figura 2.13, se opta por la celdilla más pequeña posible, que es conocida como **celdilla primitiva**. Sin embargo, la celdilla más pequeña no siempre evidencia con claridad las simetrías de la red, por lo que a veces es preferible una celdilla mayor. Pero ¿qué queremos decir con esto de las *simetrías de la red*? En la Figura 2.15, se han representado varias posibles celdillas para una red bidimensional (el problema es completamente análogo en el caso tridimensional, pero algo más complejo). La red bidimensional considerada es tal que, si rotamos toda ella un ángulo de 90°, la situación final es completamente indistinguible de la inicial. Se dice, entonces, que la red en cuestión tiene una simetría de orden 4° (el 4 proviene de que 90° = 360°/4). Dado que esta es una importante característica, debería ser manifiesta en la celdilla unidad seleccionada. De las celdillas representadas en la Figura 2.15, solo las celdillas numeradas con los números 1 y 6 hacen gala de la misma propiedad. Como, además, la número 1 es la más pequeña, esta debería ser la celdilla elegida para representar a la red completa.

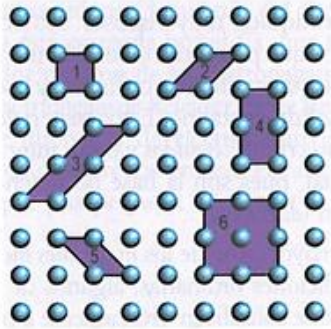


Figura 2.15. Diferentes celdillas unidad en una red bidimensional. Solo las celdillas 1 y 6 poseen la propiedad de ser invariantes tras una rotación de 90°. La celdilla 1 es, además, primitiva.

Las consideraciones de simetría conducen a consecuencias sorprendentes: por ejemplo, es posible cubrir un suelo con baldosas en forma de cuadrados, de rectángulos, de cualquier otro paralelogramo, y de hexágonos, pero no con baldosas en forma de pentágonos (ver Figura 2.16). La razón es que no existe ninguna red bidimensional que coincida consigo misma tras ser rotada un ángulo de 360°/5.

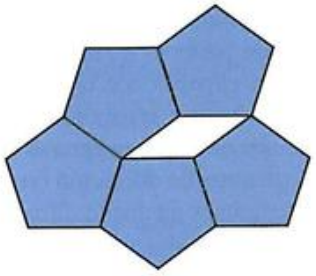


Figura 2.16. No es posible rellenar un plano mediante pentágonos regulares idénticos.

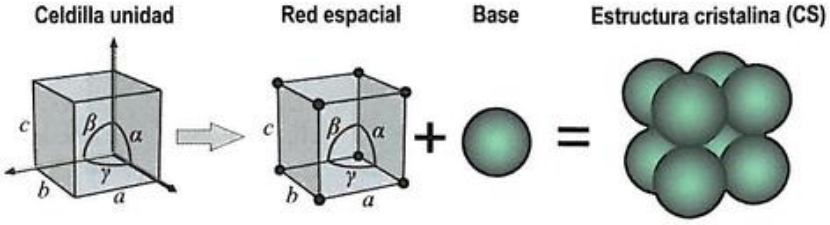


Figura 2.17. Los conceptos de *red espacial, base* y *estructura cristalina*, particularizados para una estructura cúbica simple tomada como ejemplo.

Algo similar sucede en el espacio, aunque los polígonos son ahora poliedros. Los cristalógrafos han demostrado que solo existen siete tipos de poliedros capaces de rellenar, por repetición, todo el espacio: los denominados **sistemas cristalinos**. No obstante, ya en el siglo XIX, el físico francés A. Bravais demostró que, para evidenciar con claridad todas las simetrías posibles de las redes tridimensionales, son necesarios no siete, sino catorce celdillas elementales, que, en su honor, son denominadas **celdillas de Bravais**. Estas celdillas se construyen a partir de los siete poliedros anteriores, pero asociándoles una serie de puntos (nudos) que no solo están situados en los vértices, sino también en el centro del mismo o en el centro de sus caras. La Tabla 2.5 ilustra estas catorce celdillas y los sistemas a los que pertenecen. La repetición en las tres direcciones del espacio de estas celdillas que contienen nudos origina la *red espacial* (lo que viene a ser algo así como el *esqueleto* imaginario del cristal).

Los nudos de las distintas celdillas, señalados por bolitas negras en las figuras de la Tabla 2.5, son todos equivalentes y no están ocupados necesariamente por un único átomo. En determinados materiales, cada nudo puede tener asociado una molécula, un grupo de átomos o incluso un grupo de moléculas. Esto es particularmente frecuente en el caso de materiales cerámicos y poliméricos. El átomo, la molécula o el grupo de átomos o de moléculas que debe asociarse a cada nudo de la red para reproducir todo el cristal se denomina **base** o **motivo.** Así pues, una estructura **cristalina real** —un **cristal**— se construye colocando una base en cada una de las posiciones marcadas por la red de Bravais correspondiente (o sea, en sus nudos). Es decir, los términos *red* y *estructura* no son sinónimos y no deberían confundirse, aunque es relativamente frecuente verlos empleados de modo incorrecto. Podemos resumir esta idea diciendo que **estructura cristalina = red espacial + base**, como se expresa gráficamente en la Figura 2.17.

2.6. Notación cristalográfica

¿Cómo describir la ubicación de un punto concreto de la red? Si asociamos a la celdilla unidad un triedro formado por los vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ y $\vec{c}$ (*vectores reticulares* o *axiales*), puede procederse de la manera habitual en matemáticas. Cualquier punto P de la red espacial podría expresarse por el vector de posición que une el origen de la celdilla con el propio punto (Figura 2.18).

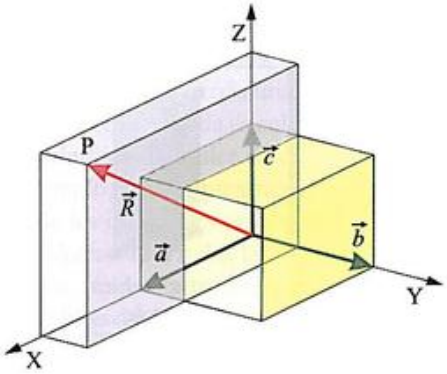


Figura 2.18. Vector de posición de un punto arbitrario P.

Si $\vec{R}$ es este vector de posición, entonces:

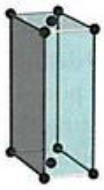
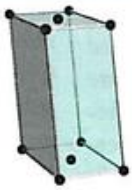
$$\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \qquad (2.3)$$

donde u, v y w son números mayores que 1 si el punto considerado está fuera de la celdilla, y menores que 1 si está dentro de la propia celdilla. Se dice, en cualquier caso, que las coordenadas del punto P son u, v y w y lo expresaremos como P = (u, v, w). Por ejemplo, las coordenadas del nudo central de una celdilla son (½, ½, ½), las de los eventuales nudos en los centros de las caras serán (0, ½, ½), (½, 0, ½), (½, ½, 0) y las de los otros tres puntos, simétricos de los tres anteriores y situados en caras opuestas, (1, ½, ½), (½, 1, ½) y (½, ½, 1). Estos últimos pueden obtenerse a partir de los tres primeros, simplemente, por traslación de los vectores axiales. Así, por ejemplo: (1, ½, ½) = (0, ½, ½) + $\vec{a}$, siendo $\vec{a}$ = (1, 0, 0). Los otros dos puntos se consiguen mediante traslación de los vectores axiales $\vec{b}$ = (0, 1, 0) y $\vec{c}$ = (0, 0, 1).

Más interesante aún es la forma de designar direcciones o planos dentro de un cristal, porque muchas de las propiedades de los materiales cristalinos dependen del plano o de la dirección que se considere. Por eso, a menudo, no basta con indicar el valor de una propiedad del material, sino que debe especificarse que se ha medido sobre tal o cual plano, o a lo

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tabla 2.5. Celdillas de las catorce redes de Bravais agrupadas según los siete sistemas cristalinos.

Cúbico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	 Cúbica simple (CS)	 Cúbica centrada en las caras (CCC)	 Cúbica centrada en el interior (CCI)	
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	 Tetragonal simple	 Tetragonal centrada en el interior		
Ortorrómbico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90°$	 Ortorrómbica simple	 Ortorrómbica centrada en el interior	 Ortorrómbica centrada en las bases	 Ortorrómbica centrada en las caras
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	 Hexagonal simple (HS)			
Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120°, \neq 90°$	 Trigonal			
Monoclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$	 Monoclínica simple	 Monoclínica centrada en las bases		
Triclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	 Triclínica			

© Ediciones Paraninfo

largo de tal o cual dirección (los materiales cristalinos son altamente *anisótropos*). Por todo ello, resulta especialmente importante encontrar una forma cómoda y rápida de identificar las direcciones y planos cristalográficos. La notación empleada se denomina **notación de índices de Miller.**

2.6.1. Direcciones

Tal como se procede habitualmente en matemáticas, los componentes de cualquier vector pueden conocerse restando las coordenadas de los puntos final e inicial. Si $P_1 = (u_1, v_1, w_1)$ es el punto de partida y $P_2 = (u_2, v_2, w_2)$, el punto final, el vector que va de P_1 a P_2 se calculará como:

$$\overrightarrow{P_1P_2} = P_2 - P_1 = (u_2 - u_1,\ v_2 - v_1,\ w_2 - w_1) \qquad (2.4)$$

Pero, frecuentemente, no estaremos interesados en el módulo del vector, sino solo en su dirección. La notación de Miller retiene únicamente este aspecto. Los índices de Miller de la dirección del vector $\overrightarrow{P_1P_2}$ son los componentes de $\overrightarrow{P_1P_2}$, pero reducidos a los enteros más pequeños posible: h, k y l. La dirección se representaría como $[h\ k\ l]$. Nótese que los números no van separados por comas y que los paréntesis se han sustituido por corchetes. Si un número es negativo, por ejemplo -2, se representa como $\bar{2}$. Naturalmente, tal y como sucede con los vectores libres, bajo la designación $[h\ k\ l]$ están incluidos todas las direcciones paralelas a la considerada. La Figura 2.19 muestra ejemplos de direcciones en celdillas cúbicas.

Aun cuando las direcciones estén expresadas mediante índices de Miller y no en la notación vectorial convencional, puede operarse con ellas de la forma habitual. En particular, las direcciones pueden multiplicarse escalar y vectorialmente. El Ejercicio resuelto 2.3 ilustra el uso de estas operaciones.

Con todo, no parece clara cuál es la razón que nos mueve a utilizar la notación de Miller. La ventaja de su uso reside en que, con ella y sobre todo en los sistemas cúbicos, resulta muy fácil evidenciar las simetrías del cristal. Maticemos este aspecto.

En la Figura 2.19, puede verse que la dirección [111] constituye una diagonal principal de la celdilla, como también lo son las direcciones $[1\bar{1}1]$, $[\bar{1}11]$ y $[11\bar{1}]$. Como puede verse, los índices son diferentes y, sin embargo, todas son diagonales principales del cubo y, en cierto sentido, son todas equivalentes. El sentido de esta *equivalencia* obedece, naturalmente, a razones de simetría: *a lo largo de dos direcciones equivalentes en un cristal, la distribución atómica es idéntica*; no solo los átomos que se encuentran a lo largo de ella son los mismos, sino también sus distancias relativas. Deberíamos disponer de una manera de designar colectivamente a toda una **familia de direcciones equivalentes**. La forma elegida es colocar entre corchetes con ángulo, ⟨⟩, los índices de Miller de cualquier miembro de la familia. Por ejemplo, ⟨111⟩ representa la familia de direcciones equivalentes de las diagonales principales del cubo. De igual modo, ⟨001⟩ representa a todas las aristas del cubo. Para los sistemas cúbicos, resulta extraordinariamente sencillo conocer todos los miembros de direcciones equivalentes a partir de la designación genérica de la familia: basta con escribir todas las permutaciones posibles de sus índices, con signos positivo y negativo, descartando las configuraciones paralelas que solo difieren en el *sentido*. Por ejemplo, los miembros de la familia ⟨110⟩, esto es, las diagonales de las caras, serán: [110], [101], [011], $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}01]$ y $[0\bar{1}1]$ (hemos descartado las direcciones $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ y $[01\bar{1}]$ porque ya están incluidas en las anteriores). Para los sistemas no cúbicos, el asunto no es tan fácil. Por ejemplo, para un sistema tetragonal, las direcciones [010] y [100] son equivalentes, pero no lo son con la dirección [001]. Esta dificultad también está presente en los relativamente frecuentes sistemas hexagonales. En este caso, se ha considerado pertinente modificar la notación de Miller para facilitar la identificación de las equivalencias. La notación resultante se denomina *notación de Miller-Bravais* y se describe en la Nota 2.4 (aunque debería posponerse su lectura hasta haber leído el Apartado 2.6.2).

Ejercicio resuelto 2.3

Dadas las direcciones cristalográficas $[\bar{1}11]$ y $[\bar{1}\bar{1}1]$ en un sistema cúbico, calcule:

a) Su producto escalar.

b) Su producto vectorial.

c) El ángulo que forman.

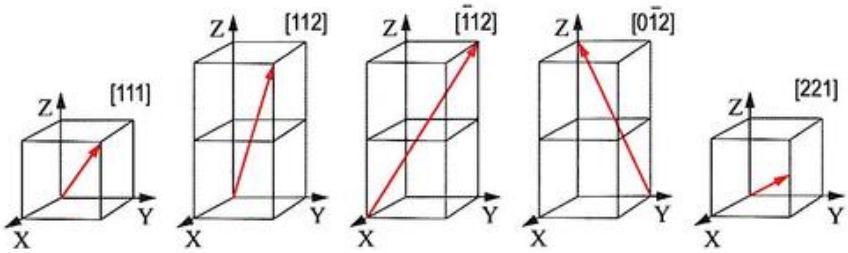


Figura 2.19. Notación de Miller de algunas direcciones características de un cristal cúbico (en algunos casos, se muestran dos celdillas contiguas para facilitar la visión tridimensional).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

2.6.2. Planos

Un plano queda perfectamente determinado con tres puntos que no sean colineales (esto es, no alineados). Si cada punto está sobre un eje cristalino diferente, el plano puede especificarse dando las coordenadas de los puntos en función de las longitudes reticulares *a*, *b* y *c*. Sin embargo, resulta de mayor utilidad especificar la orientación de un plano mediante los índices determinados por las siguientes reglas:

1. Se encuentran las intersecciones con los ejes en función de las constantes de la red. Si el plano no corta a un eje porque es paralelo a él, la intersección se toma como ∞.
2. Se toman los inversos de estos números y luego se reducen a tres números enteros que tengan la misma relación, normalmente los números enteros más pequeños posible[6]. Los tres números resultantes, encerrados entre paréntesis, esto es (*h k l*), representan al plano.

Por ejemplo, si las intersecciones son 1, 4 y 2, los inversos serán 1/1, 1/4 y 1/2; los números enteros más pequeños que poseen la misma relación son 4, 1 y 2. Así que el plano se designará como (412). En la Figura 2.20, se muestran los índices de algunos planos en una celdilla cúbica.

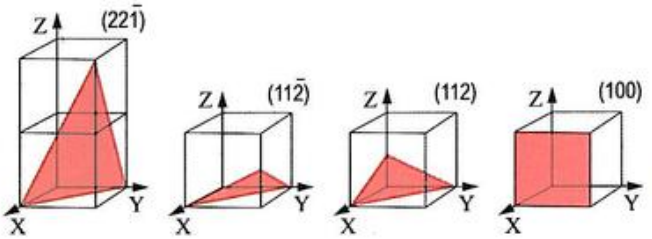


Figura 2.20. Notación de Miller de algunos planos característicos de un cristal cúbico.

La notación (*h k l*) puede representar a un solo plano o a un conjunto de planos paralelos. La razón de las reglas anteriores es que, con ellas y en los sistemas cúbicos, *una dirección perpendicular a un plano dado tiene sus mismos índices*, es decir, en un sistema cúbico, la dirección [*h k l*] es perpendicular al plano (*h k l*).

Los planos equivalentes por razones de simetría pueden designarse de manera colectiva encerrando entre llaves los índices de uno cualquiera de sus miembros. Por ejemplo, {100} designa a la **familia de planos equivalentes** constituida por todas las caras del cubo. El calificativo de *equivalente* tiene el mismo sentido que dimos para las direcciones: *dos planos serán equivalentes siempre que la distribución atómica sobre ellos sea la misma*.

Tal como sucedía con las direcciones equivalentes, en los sistemas cúbicos, la determinación de los miembros de una familia es algo muy sencillo, y solo es necesario permutar los índices considerando valores positivos y negativos, y descartando aquellas combinaciones que representen opuestos. Por ejemplo, estarán incluidos en la familia {100} los planos (100), (010), (001) y todos sus paralelos. Del mismo modo, para la familia {110} los miembros serán: (110), (1$\bar{1}$0), (101), ($\bar{1}$01), (011) y (0$\bar{1}$1); y para la familia {111} los miembros serían: (111), (11$\bar{1}$), (1$\bar{1}$1) y ($\bar{1}$11). (Vea la Nota 2.4 para conocer cómo se modifica la notación cristalográfica de Miller cuando la celdilla es hexagonal).

En los sistemas cúbicos, si la arista de la celdilla es *a*, entonces la distancia del origen a un plano de índices (*h k l*) se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad (2.5)$$

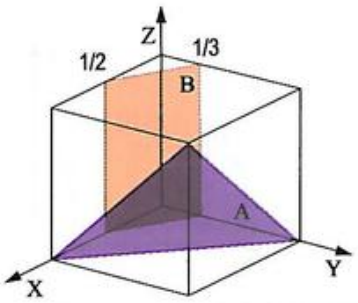
Esta es también la distancia entre planos paralelos consecutivos si los índices *h*, *k* y *l* están reducidos a los enteros más pequeños. La expresión anterior se deduce en el Ejercicio resuelto 2.4 y, en el 2.5, se hace uso de ella.

Ejercicio resuelto 2.4

Demuestre que, para una celdilla cúbica, la distancia del origen a un plano de índices (*h k l*) se calcula según la Expresión (2.5).

Ejercicio resuelto 2.5

Determine los índices de Miller de los planos A y B mostrados en la celdilla cúbica unidad de la figura adjunta.



[6] La reducción no se realiza cuando queremos referirnos a un plano concreto y no a un conjunto de planos paralelos entre sí. Como se verá en el Capítulo 4, en las estructuras de los materiales cerámicos, este matiz puede resultar importante porque, por ejemplo, aun cuando los planos (200) y (100) sean paralelos, pueden no tener la misma distribución atómica, de ahí que sea preciso especificar a cuál de ellos nos referimos.

Usando una o varias celdillas cúbicas, dibuje al menos otro plano vecino que tenga exactamente la misma designación de Miller que el plano A. Calcule la distancia mínima de separación entre los diversos planos A en función de *a* (el parámetro de red).

2.7. Características de una estructura cristalina

La descripción detallada de una estructura cristalina no consiste únicamente en la identificación del tipo de red que subyace en ella —cuál es el tipo de celdilla unidad y cuáles son sus dimensiones—, también otras características resultan extraordinariamente útiles y se utilizan con frecuencia.

Consideremos la red cúbica simple de la Figura 2.21a (el interés por esta red reside en su simplicidad y no en el hecho de que sea muy frecuente, que no lo es). La celdilla de la estructura real tomará el aspecto que muestra la Figura 2.21b. Como puede verse, los átomos —considerados como esferas duras— se tocan a lo largo de las aristas del cubo. Hay otro aspecto interesante: los átomos no rellenan completamente el volumen de la celdilla. Son este tipo de características las que ahora nos interesa describir.

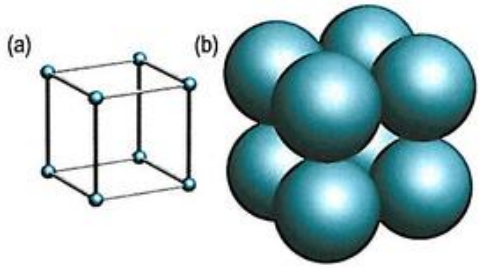


Figura 2.21. (a) Red cúbica simple. (b) Estructura cúbica simple.

2.7.1. Volumen de la celdilla unidad

Mediante fórmulas geométricas conocidas, es fácil demostrar que el *volumen de cualquier celdilla unidad*, sea del sistema que sea, puede calcularse mediante:

$$V_c = abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} \quad (2.6)$$

Para los sistemas hexagonales, la Expresión (2.6) se reduce a:

$$V_c = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \quad (2.7a)$$

Pero, a menudo, para evidenciar aún más la geometría hexagonal, se prefiere tomar la celdilla como un prisma hexagonal (véase, en la Tabla 2.5, la figura correspondiente al sistema hexagonal). Si este es el caso, el **volumen de la celdilla unidad** será entonces tres veces mayor, por lo que:

$$V_c = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c \quad (2.7b)$$

Y para los cúbicos:

$$V_c = a^3 \quad (2.8)$$

2.7.2. Número de átomos por celdilla unidad

Para una celdilla cúbica, el **número de átomos por celdilla** puede calcularse mediante:

$$n = n_I + \tfrac{1}{2}n_C + \tfrac{1}{8}n_V \quad (2.9)$$

siendo n_I el número de átomos en el interior de la celdilla, n_C el número de átomos en las caras, y n_V el número de átomos en los vértices. La fracción que multiplica estos números surge del hecho de que la celdilla debe entenderse como una porción de todo el cristal. Los átomos del interior de la celdilla pertenecen únicamente a esa celdilla (de ahí el factor 1), pero cada átomo de un vértice pertenece simultáneamente a ocho celdillas contiguas (de ahí el factor 1/8) y cada átomo de una cara, a dos celdillas vecinas (de ahí el factor 1/2).

Por razones parecidas, si la celdilla es hexagonal, entonces la expresión anterior ha de sustituirse por esta otra:

$$n = n_I + \tfrac{1}{2}n_C + \tfrac{1}{6}n_V \quad (2.10)$$

2.7.3. Concentración atómica

La concentración atómica se define como el número de átomos por unidad de volumen. Para un elemento X, la concentración atómica se calculará como:

$$[X] = \frac{\textit{número de átomos en la celdilla}}{\textit{volumen de la celdilla}} = \frac{n}{V_c} \quad (2.11)$$

El concepto de concentración puede extenderse y referirse no a todo el volumen de la celdilla, sino a un plano o a una dirección. Se hablaría, entonces, de una *concentración*

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo
Biblioteca Universidad de Sevilla

(o densidad) atómica superficial o *lineal*. Matemáticamente, la **concentración (o densidad) atómica superficial** en el plano de índices *(h k l)*, que encierra un área *A* dentro de la celdilla, se calculará como:

$$[X]_{(hkl)} = \frac{\textit{número de átomos con centro en el plano}}{\textit{área del plano dentro de la celdilla}} = \frac{n}{A} \tag{2.12}$$

La **concentración (o densidad) atómica lineal** a lo largo de la dirección *[h k l]*, que atraviesa la celdilla en un segmento de longitud *L*, vendrá dada por:

$$[X]_{[hkl]} = \frac{\textit{n}^{o}\textit{ de átomos con centro en el segmento}}{\textit{longitud dentro de la celdilla}} = \frac{n}{L} \tag{2.13}$$

2.7.4. Fracción de empaquetamiento atómico

La **fracción de empaquetamiento atómico** (f_V) es la fracción de espacio ocupado por los átomos en la celdilla. Matemáticamente:

$$f_V = \frac{\textit{volumen ocupado}}{\textit{volumen de la celdilla}} \tag{2.14}$$

Si únicamente existe un tipo de átomos y estos se consideran esferas perfectas de radio *r*, entonces la fracción de empaquetamiento se calculará como:

$$f_V = \frac{(\frac{4}{3}\pi r^3)n}{V_c} = \frac{4}{3}\pi r^3[X] \tag{2.15}$$

siendo *n* el número de átomos que contiene la celdilla y V_c, el volumen de la celdilla unidad. Si existiera más de un tipo de átomos, entonces la definición ha de extenderse del modo siguiente:

$$f_V = \frac{1}{V_c}\sum_i n_i\left(\frac{4}{3}\pi r_i^3\right) \tag{2.16}$$

siendo n_i el número de átomos de la especie *i* y r_i, su correspondiente radio.

El concepto de fracción de empaquetamiento atómico referida a un volumen, puede extenderse a una superficie o a una dirección, basándonos en las respectivas concentraciones superficiales o lineales. Así, definiremos la **fracción de empaquetamiento atómico superficial** sobre el plano *(h k l)* como:

$$f_{(hkl)} = \pi r^2[X]_{(hkl)} = \frac{\pi r^2 n}{A} \tag{2.17}$$

donde *n* es el número de átomos con centro en una región del plano de área *A*.

Del mismo modo, la **fracción de empaquetamiento atómico lineal** a lo largo de la dirección *[h k l]* se definirá como:

$$f_{[hkl]} = 2r[X]_{[hkl]} = \frac{2rn}{L} \tag{2.18}$$

donde *n* es el número de átomos centrados en un segmento de longitud *L* sobre la dirección considerada.

Versiones generalizadas serían necesarias en el caso de que estuviera presente más de una especie atómica.

2.7.5. Densidad teórica

Dada la periodicidad característica de los materiales cristalinos, una propiedad tal como la densidad de la celdilla unidad puede extrapolarse a todo el material puesto que este no es más que el resultado de la repetición de aquella. Esto deja clara la utilidad de considerar una celdilla representativa de todo el material. La densidad de masa obtenida sobre el cálculo de la celdilla unidad se denomina **densidad teórica** del material. Si solo existe un tipo de átomo dentro de la celdilla, entonces:

$$\delta = \frac{\textit{número de átomos} \times \textit{masa del átomo}}{\textit{volumen de la celdilla}} \tag{2.19}$$

La densidad suele expresarse en g/cm³, así pues, si se conoce la masa atómica (M) del elemento, entonces:

$$\delta = \frac{n \cdot \mathrm{M}}{N_A \cdot V_c} = [X] \cdot \frac{\mathrm{M}}{N_A} \tag{2.20}$$

siendo *n* el número de átomos que contiene la celdilla; V_c, el volumen de esta celdilla y N_A, el denominado **número de Avogadro** ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$). Si existe más de un tipo de átomo, la expresión anterior ha de generalizarse y resultará:

$$\delta = \frac{1}{V_c N_A}\sum_i n_i \cdot \mathrm{M}_i = \frac{1}{N_A}\sum_i [X_i] \cdot \mathrm{M}_i \tag{2.21}$$

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 2.6

Estime la distancia entre átomos en un cristal metálico de masa atómica M y densidad δ.

2.7.6. Forma y número de los intersticios

Los espacios no ocupados (vacíos) de una estructura reciben el nombre de **intersticios**[7]. Así, por ejemplo, el espacio vacío que queda en el centro de la estructura CS constituye un **intersticio cúbico**. Cuando seis átomos iguales se sitúan en los vértices de un octaedro, el espacio vacío que dejan en el centro es un **intersticio octaédrico** (Figura 2.22a). Cuando cuatro átomos iguales se colocan en contacto, de modo que sus centros forman un tetraedro, el espacio vacío que dejan los átomos en el centro forma un **intersticio tetraédrico** (Figura 2.22b).

El conocimiento del número, tipo y ubicación de los intersticios de una determinada estructura es una cuestión de relativa importancia, porque a menudo estas oquedades sirven de alojamiento a átomos extraños. La incorporación de átomos extraños en el interior de la red de un material suele modificar drásticamente las propiedades de este, como tendremos oportunidad de estudiar.

2.7.7. Número de coordinación

El **número** (o **índice**) **de coordinación** (Z) es el *número de vecinos más próximos que rodean a un átomo dado*. Cuando hay diferentes tipos de átomos, el número de coordinación debe definirse para cada pareja de especies.

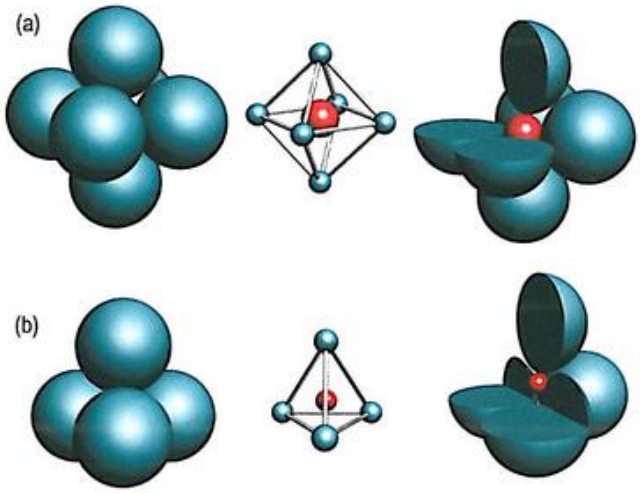


Figura 2.22. (a) Intersticio octaédrico. (b) Intersticio tetraédrico (se ha representado un átomo extraño ocupando ambos intersticios para dar mejor idea de su tamaño).

Ejercicio resuelto 2.7

Para la estructura cúbica simple (CS), calcule:

a) El número de átomos de la celdilla unidad.
b) La fracción de empaquetamiento.
c) El número de coordinación.
d) La fracción de empaquetamiento superficial del plano (100).

Con estas definiciones en mente, en los capítulos sucesivos, describiremos las disposiciones atómicas de las distintas familias de materiales, empezando por la de los materiales metálicos.

[7] Algunos autores denominan *huecos* a los *intersticios*. Preferimos reservar el término *hueco* para designar el concepto de *hueco electrónico*, que estudiaremos en el contexto de las propiedades eléctricas, en el Bloque 3 de este libro.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

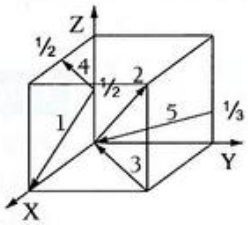
PROBLEMAS PROPUESTOS

2.1. Empleando la expresión de Pauling, calcule el porcentaje de carácter iónico en el HF y en el LiH.
Datos: χ (H) = 2.2, χ (F) = 3.98 y χ (Li) = 0.98.
Solución: HF: 54.71 % y LiH: 31.07 %.

2.2. Escriba en notación de índices de Miller todas las direcciones de la familia de direcciones <101> en el sistema cúbico.
Solución: [101], [$\bar{1}$01], [110], [$\bar{1}$10], [011], [0$\bar{1}$1].

2.3. Para una celdilla unidad cúbica, trace las siguientes direcciones cristalográficas expresadas por sus índices de Miller:
a) [110].
b) [1$\bar{1}$1].
c) [013].
d) [021].
e) [1$\bar{1}$2].

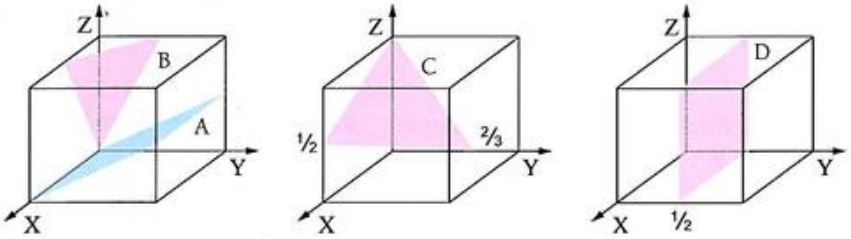
2.4. Determine los índices de Miller de las siguientes direcciones de una celdilla unidad cúbica.



Solución: 1: [2 0 $\bar{1}$], 2: [1 1 1], 3: [$\bar{1}\bar{1}$0], 4: [1 0 1], 5: [0$\bar{3}\bar{1}$].

2.5. Dibuje en celdillas cúbicas los siguientes planos cristalográficos:
a) (111).
b) (110).
c) (222).
d) (112).
e) (100).
f) (22$\bar{1}$).
g) (3$\bar{2}$2).

2.6. Indique los índices de Miller de los siguientes planos de una celdilla cúbica.



Solución: A: (0$\bar{1}$2), B: (22$\bar{1}$), C: (132), D: (020).

2.7. Usando celdillas unitarias cúbicas, represente el plano (112) y la dirección [112] y muestre gráficamente que el mencionado plano contiene a la dirección $[11\bar{1}]$.

2.8. Calcule el ángulo formado por las direcciones $[20\bar{1}]$ y [101] en un sistema cúbico.

Solución: 71.56°.

2.9. Indique los índices de Miller de la dirección perpendicular a [123] y $[\bar{1}10]$ en un sistema cúbico.

Solución: $(\bar{1}\bar{1}1)$.

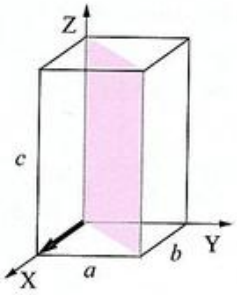
2.10. Establezca, tanto gráfica como analíticamente, los índices de Miller de la intersección entre los planos (111) y $(1\bar{1}0)$ en un cristal cúbico.

Solución: $[\bar{1}\bar{1}2]$.

2.11. Compruebe, analítica y gráficamente, si, en un sistema cúbico, la dirección $[11\bar{1}]$ está contenida en el plano definido por las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[20\bar{1}]$.

2.12. En una celdilla tetragonal, dibuje el plano (012) y la dirección [112].

2.13. Designe la dirección y el plano de la siguiente celdilla ortorrómbica.



Solución: [110] y $(1\bar{1}0)$.

2.14. Calcule el ángulo formado por las direcciones [110] y [221] en un sistema ortorrómbico cuyos parámetros cristalinos son: $a = 0.3$ nm, $b = 0.4$ nm y $c = 0.7$ nm.

Solución: 34.99°.

2.15. Determine, en una celdilla ortorrómbica ($a = 4$ nm, $b = 8$ nm, $c = 10$ nm) el ángulo entre la dirección [110] y el plano (110).

Solución: 36.8°.

2.16. (Avanzado) Represente las direcciones $[2\bar{1}\bar{1}0]$ y $[11\bar{2}1]$ y los planos $(1\bar{2}10)$ y $(2\bar{1}\bar{1}1)$ en una celdilla hexagonal.

2.17. Para una celdilla ortorrómbica centrada en las bases, con $b = 1.5a$ y $c = 3a$, calcule expresiones (en función de a cuando sea necesario) para:

a) Su volumen.

b) El número de átomos por celdilla.

c) La concentración atómica.

Solución: a) $V = 4.5a^3$, b) $n = 2$ y c) $[X] = 0.44a^{-3}$.

2.18. En relación a las redes de Bravais, hay cuatro redes ortorrómbicas y solo dos de tipo tetragonal. Explique los motivos de esta diferencia.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

2.1. Los cristales moleculares tienen enlaces primarios covalentes entre los átomos que constituyen las moléculas y enlaces secundarios entre ellas (moléculas).

a) Verdadero.

b) Falso.

2.2. Según el tipo de enlace y las partículas que intervienen en el mismo:

a) En los materiales con enlace covalente molecular se encuentran presentes enlaces secundarios.

b) En un material cerámico, no pueden estar presentes enlaces secundarios.

c) Las fuerzas secundarias solo pueden encontrarse en materiales en estado gaseoso o líquido.

2.3. En relación a las fuerzas interatómicas y a los tipos de enlace, elija la opción incorrecta:

a) El enlace metálico es direccional, por lo que forma redes cristalinas.

b) El enlace covalente es el más fuerte de todos los enlaces.

c) Los materiales con enlace iónico forman redes iónicas y no moléculas, por ejemplo el NaCl.

d) Las fuerzas secundarias generalmente se deben a la atracción entre dipolos eléctricos.

2.4. Respecto al enlace covalente:

a) El Cl_2 y el NaCl son ejemplos de materiales con este enlace.

b) Los sólidos covalentes reticulares suelen ser más duros que los covalentes moleculares.

c) Se establece entre elementos metálicos y no metálicos alejados en la Tabla Periódica.

2.5. En general, respecto a la relación enlace-propiedades, indique la opción incorrecta:

a) Los materiales moleculares tienen un enlace secundario entre las moléculas, por lo que tienen un bajo punto de fusión.

b) Los materiales con enlace covalente reticular suelen ser aislantes y tener un punto de fusión elevado.

c) Los materiales iónicos son duros y frágiles.

d) Los materiales con enlace metálico tienen un punto de fusión relativamente bajo.

2.6. Señale, entre las siguientes características, la que no corresponde a materiales cuyos enlaces son predominantemente iónicos.

a) Los enlaces son direccionales.

b) Los enlaces son primarios.

c) Son poco deformables.

d) Tienen una baja conductividad en estado sólido.

2.7. Una de las siguientes afirmaciones sobre el enlace iónico es incorrecta:

a) Se da entre elementos con electronegatividades muy parecidas.

b) No forma moléculas.

c) Los materiales a los que da lugar son, generalmente, frágiles.

2.8. ¿Cuál de los siguientes materiales presentará un enlace iónico?

a) Al.

b) $Cl_2 - Cl_2$.

c) CsCl.

d) C (diamante).

2.9. Los sólidos no cristalinos pueden poseer un ordenamiento local (corto alcance), pero no de largo alcance.

a) Verdadero.

b) Falso.

2.10. Un material es considerado cristalino cuando presenta sus átomos ordenados en, al menos, una dirección del espacio.

a) Verdadero.

b) Falso.

2.11. En relación a los tipos de materiales, señale la opción incorrecta:

a) Los metales presentan generalmente estructuras ordenadas con buena conductividad eléctrica y térmica.

b) Los materiales cerámicos son, en general, refractarios, de elevada dureza, frágiles y aislantes.

c) Los materiales poliméricos presentan generalmente estructuras ordenadas, baja densidad y son aislantes.

d) Los materiales moleculares están formados por moléculas que forman estructuras ordenadas.

2.12. En relación a los materiales amorfos sólidos, una de las siguientes afirmaciones es incorrecta:

a) No poseen un orden de *largo alcance*, pero sí tienen un orden local o de *corto alcance*.

b) Pueden ser metálicos, cerámicos o poliméricos.

c) Tienen una temperatura de fusión característica.

d) Pueden considerarse como líquidos muy viscosos.

2.13. Las redes de Bravais resultan de situar átomos en ciertas posiciones de los sistemas cristalinos.

a) Verdadero.

b) Falso.

2.14. Los planos que pertenecen a una familia de planos equivalentes son todos paralelos entre sí.

a) Verdadero.

b) Falso.

2.15. En una celdilla cúbica, la dirección [110] es:

a) Perpendicular a la diagonal del cubo.

b) Perpendicular al plano (110).

c) Perpendicular a una cara del cubo.

2.16. En un cristal cúbico, los índices de Miller de la línea de intersección de un plano (111) con otro $(11\bar{1})$ son:

a) [110].

b) $[\bar{1}10]$.

c) [100].

2.17. Dadas las direcciones cristalográficas [100] y [001], señale la opción incorrecta:

a) Ambas pertenecen a la misma familia de direcciones.

b) Las dos están contenidas en el plano (010).

c) Su producto vectorial es una dirección contenida en el plano (010).

2.18. En una red cúbica, una cara del cubo tiene la designación:

a) ⟨011⟩.

b) (100).

c) (110).

2.19. ¿Cuántos miembros tendría la familia de direcciones ⟨110⟩ en el sistema cúbico?

a) Doce.

b) Seis.

c) Diez.

2.20. Un átomo situado en el vértice de una celdilla cúbica contribuye como:

a) 1/4 para el recuento del número de átomos por celdilla.

b) 1/6 para el cómputo de la fracción de empaquetamiento superficial del plano $(1\bar{1}1)$ de dicha celdilla.

c) 1 en el cómputo de la fracción de empaquetamiento lineal en la dirección [100] de dicha celdilla.

2.21. La densidad teórica de un material consistente en un elemento puro puede calcularse si se conoce:

a) Su fracción de empaquetamiento volumétrico, radio atómico y masa atómica.

b) El tipo de estructura cristalina y su fracción de empaquetamiento volumétrico.

c) El tipo de estructura cristalina y su masa atómica.

2.22. En cuanto a las características de una estructura cristalina:

a) La fracción de empaquetamiento superficial tiene unidades de átomos/m^2.

b) La concentración atómica se expresa en átomos/m^3.

c) La fracción de empaquetamiento volumétrico se expresa en m^3.

2.23. (Avanzado; lea la Adenda) En relación a las técnicas analíticas empleadas en Ciencia de Materiales:

a) La difracción de rayos X (XRD) permite identificar las fases presentes en una zona de la muestra observada a través de un microscopio.

b) La microscopía óptica permite alcanzar una profundidad de campo superior a la microscopía electrónica de barrido (SEM).

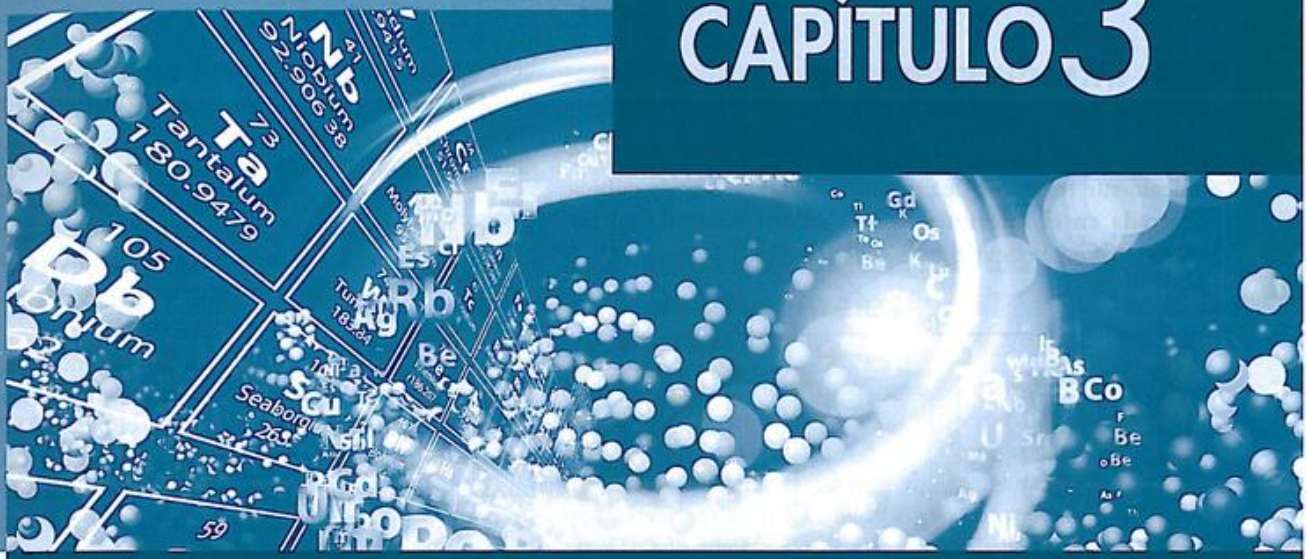
c) La energía dispersiva de rayos X (EDX) permite realizar un análisis de los elementos químicos presentes en función de la energía de los rayos X que se emiten desde la muestra.

Solución de las preguntas tipo test

2.1. (a); **2.2.** (a); **2.3.** (a); **2.4.** (b); **2.5.** (d); **2.6.** (a); **2.7.** (a); **2.8.** (c); **2.9.** (a); **2.10.** (b); **2.11.** (c); **2.12.** (c); **2.13.** (b); **2.14.** (b); **2.15.** (b); **2.16.** (b); **2.17.** (c); **2.18.** (b); **2.19.** (b); **2.20.** (b); **2.21.** (a); **2.22.** (b); **2.23.** (c).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 3



La escala atómica de los materiales metálicos

CONTENIDO

3.1. Introducción
3.2. Estructuras cristalinas de los metales
3.3. Un nuevo enfoque: apilamiento de planos
3.4. Deformabilidad y estructura cristalina
3.5. Soluciones sólidas metálicas
3.6. Vidrios metálicos

RECURSOS DIGITALES

Adenda: Abundancia y producción de metales

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

3.1. Introducción

La mayoría de los elementos metálicos cristaliza siguiendo únicamente tres tipos de estructuras (Figura 3.1): la **cúbica centrada en el interior** (CCI), la **cúbica centrada en las caras** (CCC) y la **hexagonal compacta** (HC)[1].

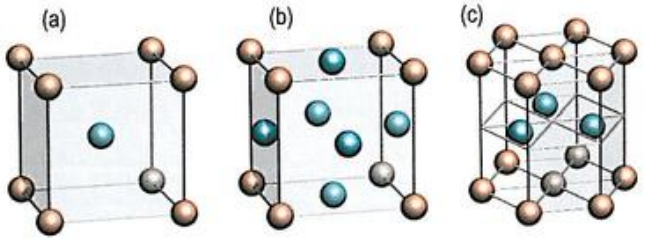


Figura 3.1. Estructura de alambre de las tres celdillas típicas de los materiales metálicos: (a) CCI, (b) CCC y (c) HC (para mayor claridad, los átomos que no se encuentran en los vértices de las celdillas cúbicas se han dibujado en otro color).

Así, por ejemplo, el cromo, el molibdeno, el wolframio, el vanadio o el tántalo adoptan una estructura de tipo CCI. Otros muchos metales, como el níquel, la plata, el cobre, el platino, el aluminio o el plomo, adoptan una estructura CCC. Y otros muchos cristalizan siguiendo el patrón HC, como el magnesio, el cobalto, el cinc, el cadmio o el berilio. No obstante, existen algunas excepciones. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el polonio adopta una estructura cúbica simple (CS); el indio, una estructura tetragonal; el bismuto, una romboédrica, y el estaño, una red similar a la que muestra el diamante. (En el Apéndice C, puede encontrar tablas con las principales características de las estructuras cristalinas, en condiciones normales, de todos los elementos).

La preferencia, no obstante, por las estructuras CCC, HC y CCI puede justificarse aduciendo razones de mayor eficacia en el aprovechamiento del espacio. En efecto, como veremos después, las estructuras CCC y HC representan el mejor modo de rellenar el espacio, es decir, poseen la fracción de empaquetamiento más alta posible. La estructura CCI no logra tal hazaña y su fracción de empaquetamiento es algo menor, aunque sigue siendo más alta que la de otras estructuras. El argumento de una mayor fracción de empaquetamiento es en todo equivalente al de un mayor número de coordinación. Como veremos, tanto la CCC como la HC consiguen un número de coordinación 12, frente a la CCI, que solo consigue 8 (¡y solo 6 la CS!). Parece obvio que cuanto mejor esté aprovechado el espacio (o sea, cuanto más elevada sea la fracción de empaquetamiento), mayor deberá ser el número de vecinos que rodean a uno dado (esto es, más alto será el número de coordinación). Ahora bien, cuanto mayor es el número de vecinos con el que es posible entablar enlaces, más firmemente quedará unido el átomo en cuestión. Y, como la mayor fortaleza es indicio cierto de que la configuración alcanzada consigue minimizar la energía del conjunto, llegamos entonces a lo que constituye el principio más general que rige en la naturaleza: *la tendencia incesante hacia las configuraciones de mínima energía*.

Pues bien, son este tipo de consideraciones energéticas las que nos interesan, pues ninguno de los argumentos antes esgrimidos (el de una mayor eficacia en el rellenado del espacio o el de un mayor número de coordinación) son plenamente satisfactorios, ya que no explican por qué unos metales se decantan por una determinada estructura y otros, por otra. Ni tampoco explica por qué, dependiendo de la presión y de la temperatura, un mismo elemento puede adoptar más de un patrón cristalino. Por ejemplo, el hierro puro tiene estructura CCI a temperatura ambiente, pero cambia a CCC a 912 °C y vuelve a cambiar a CCI a la temperatura de 1 394 °C. La posibilidad de adopción de diferentes formas cristalinas es un fenómeno que, genéricamente, se denomina **polimorfismo** (**alotropía**, si se trata de un elemento puro). Estas cuestiones, obviamente, requieren una explicación más elaborada.

La razón por la que cierto metal sigue un determinado patrón de cristalización y no otro, obedece, en última instancia, a consideraciones energéticas. La estabilidad de una estructura cristalina se mide a través de su *energía libre* ($G = H - TS$), como se ha visto en el Capítulo 2. La forma alotrópica más estable, para una temperatura y presión determinadas, es aquella que tiene menor energía libre. Las estructuras HC y CCC, debido a su mejor aprovechamiento del espacio, poseen una entalpía y una entropía más bajas que las correspondientes de la estructura CCI (la diferencia es mucho mayor para el caso de la entalpía).

La menor entalpía se debe a que, como consecuencia de la mayor compacidad, la distancia interatómica promedio es menor y más próxima al valor que minimiza la energía interna (recuerde la Figura 2.1).

La menor entropía tiene que ver con que una estructura más compacta es también menos desordenada. En la mayoría de los casos, las diferencias de entalpía entre las estructuras CCC y HC, por un lado, y la CCI, por otro, son tan grandes que esta queda descartada por tener una energía libre mayor. De igual modo, entre la HC y la CCC, la naturaleza opta por aquella que particularmente tenga la entalpía más baja. El término entrópico ($-TS$) suele tener tan poco peso que, en la mayoría de los casos, la forma cristalina adoptada se mantiene para todo el rango de temperaturas del sólido. Sin embargo, algunos metales (más de treinta) no se comportan de este modo. Ciertamente, a temperaturas bajas, próximas a la ambiental, prefieren las estructuras CCC y HC porque poseen menor energía libre que la correspondiente estructura CCI. Sin embargo, como

[1] En la bibliografía inglesa, las siglas empleadas (escritas indistintamente en mayúsculas o minúsculas) son BCC, de *Body-Centered Cubic*; FCC, de *Face-Centered Cubic*, y HCP, de *Hexagonal Close-Packed*.

puede verse en la Figura 3.2, para temperaturas más altas, por encima de T_1, el producto $-TS$ cobra mayor peso y ello posibilita que la estructura con menor energía libre sea la que posea mayor entropía, esto es, la CCI. Cuando esto ocurre, el metal sencillamente *cambia* de forma alotrópica. (En el Bloque 2 de esta obra, nos ocuparemos de cómo este tipo de cambios, y también otros, se llevan a cabo).

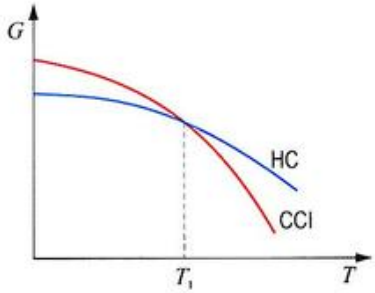


Figura 3.2. Variación de la energía libre con la temperatura para las formas alotrópicas CCI y HC de un elemento metálico puro.

El comportamiento del hierro descrito anteriormente es algo más complejo y, en cierto sentido, anómalo. La estabilidad de la forma CCI a bajas temperaturas se atribuye bien a un incremento de entropía que proporcionan sus electrones o a cierto carácter covalente en el enlace, cuya direccionalidad impide que los átomos adopten una configuración más compacta.

La Tabla 3.1 muestra las diferentes formas alotrópicas de algunos elementos metálicos y su correspondiente rango de temperaturas.

Tabla 3.1. Estructuras cristalinas de algunos metales alotrópicos.

Metal	Estructura cristalina	Rango de temperatura (°C)
Cobalto	HC	< 477
	CCC	477 - 1 490
Estaño	Tipo diamante	< 13
	TCI	13 - 232
Hierro	CCI	< 912
	CCC	912 - 1 394
	CCI	1 394 - 1 539
Titanio	HC	< 882
	CCI	882 - 1 668
Zirconio	HC	< 862
	CCI	862 - 1 852
Uranio	Romboédrica	< 663
	TCI	663 - 764
	CCI	764 - 1 130

Estudiaremos ahora, pormenorizadamente, los tres tipos de estructuras más habituales presentes en los elementos metálicos, sin preocuparnos más de las razones que han llevado a ser adoptadas.

3.2. Estructuras cristalinas de los metales

Para cada una de las tres posibles estructuras, nos interesa especialmente conocer cuál es el número de átomos por celdilla, el número de coordinación, qué expresión matemática relaciona el radio de los átomos con la arista de la celdilla, en qué dirección y plano están los átomos más próximos unos de otros, cuál es la fracción de empaquetamiento volumétrico, así como la ubicación y tamaño de los intersticios presentes.

3.2.1. Estructura cúbica centrada en el interior (CCI)

En la estructura cúbica centrada en el interior (Figura 3.3), los átomos están situados en los vértices de la celdilla cúbica y en su centro. Dicha estructura se obtiene situando átomos idénticos en los nudos de la red de Bravais del mismo nombre (véase la Tabla 2.5).

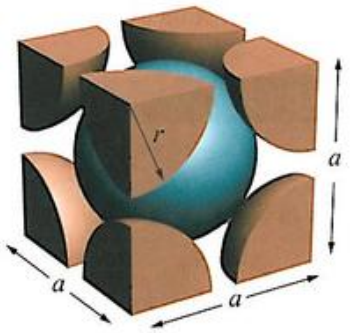


Figura 3.3. Celdilla unidad de la estructura CCI que muestra sus átomos a escala (para mayor claridad, el átomo del centro se ha dibujado en otro color).

La celdilla unidad contiene solo 2 átomos: 1 átomo (en el centro) y $\frac{1}{8} \times 8$ átomos (en los vértices). Además, cada átomo está rodeado por los primeros 8 átomos vecinos, esto es, el *número de coordinación* es 8 para esta estructura. Es fácil comprobarlo haciendo recuento del número de vecinos que rodean al átomo del interior de la celdilla.

Es importante conocer a lo largo de qué dirección los átomos —considerados como esferas duras— están en contacto mutuo. En la celdilla CCI, los átomos se tocan a lo largo de cualquiera de las diagonales principales del cubo, esto es, a lo largo de ⟨111⟩. Este hecho nos permite relacionar el paráme-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

tro reticular a (la arista de la celdilla) con el radio atómico, r. (Para este tipo de consideraciones, resulta útil recordar que la longitud de la diagonal principal de un cubo de arista a vale $\sqrt{3}a$ y que la longitud de la diagonal de una cara, $\sqrt{2}a$). A la vista de la Figura 3.3, se deduce que $\sqrt{3}a = 4r$, de donde:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}} \tag{3.1}$$

La *fracción de empaquetamiento* de la estructura puede calcularse aplicando la definición de la ecuación de la Expresión (2.15) y teniendo en cuenta la relación a/r obtenida antes:

$$f_V = \frac{2\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{a^3} = \frac{6\sqrt{3}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{4^3 r^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 = 68\,\% \tag{3.2}$$

Este valor es superior al 52 % que se obtiene con la estructura cúbica simple (CS). Esta cifra, netamente inferior —lo que está relacionado con una magnitud mayor de la energía libre—, es la razón por la que los materiales rehúsan cristalizar según el patrón CS.

Resulta interesante conocer cuál es el plano más compacto de la celdilla, es decir, el plano en el que los átomos están más apretados. Esto puede conocerse calculando la concentración atómica superficial de los distintos planos de la celdilla. En el Ejercicio resuelto 3.1, se comprueba que los planos más compactos de la estructura CCI son los {110}.

Ejercicio resuelto 3.1

Compruebe que en la estructura CCI, los planos con mayor fracción de empaquetamiento superficial atómico son los de la familia {110}.

Para terminar de caracterizar la estructura CCI, queda por describir el número y la ubicación de sus intersticios (Figura 3.4).

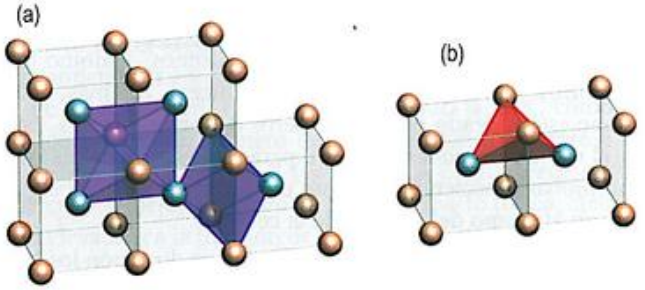


Figura 3.4. Ubicación de los intersticios en la estructura CCI: (a) octaédricos y (b) tetraédricos (para mayor claridad, el átomo del centro de cada celdilla se ha dibujado en otro color).

Los *intersticios octaédricos* (I.O.) se sitúan en los centros de las caras y de las aristas de la celdilla (Figura 3.4a). En términos numéricos, sus posiciones son $(\frac{1}{2}, 1, 0)$, $(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2})$ y equivalentes. Hay un total de 6 intersticios octaédricos por celdilla:

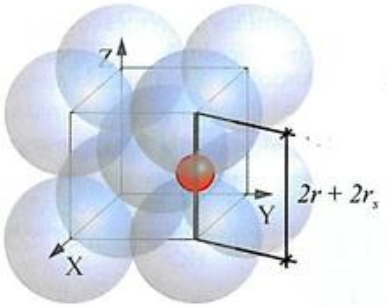
$$\frac{1}{2} \times 6 \text{ (en el centro de las caras)} +$$
$$+ \frac{1}{4} \times 12 \text{ (en la mitad de las aristas)} =$$
$$= 3 + 3 = 6$$

Los octaedros que describen a cada intersticio no son regulares, es decir, están ligeramente comprimidos, con dos átomos más próximos que los otros cuatro.

Puede demostrarse que, en el interior de un intersticio octaédrico, puede alojarse un átomo con un radio máximo igual a $0.155r$ (sin distorsión de la red), siendo r el radio del átomo anfitrión. El Ejercicio resuelto 3.2 plantea y resuelve esta cuestión.

Ejercicio resuelto 3.2

Calcule el valor del radio máximo de un átomo de soluto (en rojo) que pueda alojarse en el interior de un I.O. de una estructura CCI, sin causar distorsión alguna. Expréselo en función del radio del átomo anfitrión, r.



Los *intersticios tetraédricos* (I.T.) tampoco son regulares y se sitúan en las caras del cubo, en las posiciones $(\frac{1}{2}, 1, \frac{3}{4})$ y equivalentes (Figura 3.4b). Hay un total de 12 intersticios tetraédricos por celdilla: $\frac{1}{2} \times 24 = 12$.

Estos intersticios pueden alojar, sin distorsión de la red, un átomo extraño con un radio máximo igual a $0.291r$. Así pues, en esta estructura, los intersticios tetraédricos son mayores que los octaédricos. Pero el radio de los átomos extraños puede ser realmente un poco mayor (aunque no mucho) que el radio máximo calculado. La distorsión ocasionada tendrá repercusiones en las propiedades del material. Por ejemplo, el hierro a temperatura ambiente adopta una red CCI que es capaz de disolver pequeñas cantidades de átomos de carbono. Pues bien, este material impurificado resulta ser más duro que el hierro completamente puro.

3.2.2. Estructura cúbica centrada en las caras (CCC)

En esta estructura, los átomos están situados en los vértices de la celdilla unidad y en el centro de sus caras (Figura 3.5), o sea, en las posiciones de los nudos de la red de Bravais del mismo nombre (véase la Tabla 2.5). El número de átomos que contiene la celdilla unidad es de 4:

$$\tfrac{1}{2} \times 6 \text{ (en el centro de las caras)} +$$
$$+ \tfrac{1}{8} \times 8 \text{ (en los vértices)} =$$
$$= 3 + 1 = 4$$

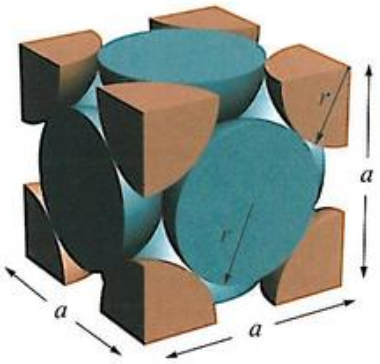


Figura 3.5. Celdilla unidad de la estructura CCC que muestra sus átomos a escala (para mayor claridad, los átomos en el centro de cada cara se han dibujado en otro color).

El *número de coordinación* de la estructura CCC es 12. La forma más sencilla de efectuar este recuento es situándose mentalmente en el átomo del centro de una de las caras y contando todos los átomos en contacto con él: los 4 de los vértices de dicha cara, más los 8 átomos situados en los centros de las caras contiguas a la considerada (4 de la misma celdilla y otros 4 de la celdilla vecina). La Figura 3.6 facilita la visión espacial. Sea cual sea el átomo considerado, la cifra obtenida será siempre la misma: 12 primeros vecinos.

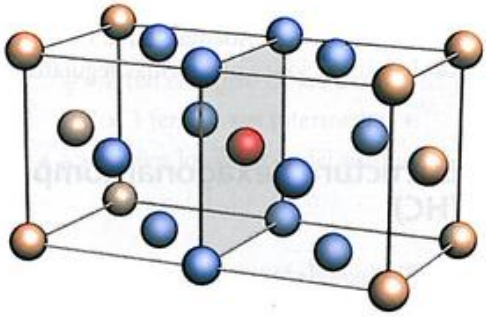


Figura 3.6. Recuento del número de coordinación en la estructura CCC.

Para calcular la relación entre la arista de la celdilla, a, y el radio atómico, r, basta saber que los átomos están en contacto a lo largo de las diagonales de la cara (Figura 3.5), o sea, a lo largo de las direcciones ⟨110⟩. Así pues, $\sqrt{2}a = 4r$, de donde:

$$a = 2\sqrt{2}\,r \qquad (3.3)$$

La *fracción de empaquetamiento* resulta ser del 74 % (0.74 en tanto por uno). Este valor representa una cota máxima para la fracción de empaquetamiento en las estructuras en las que solo intervienen átomos idénticos[2]. No se trata de una propiedad exclusiva de los átomos: si ensayáramos con empaquetamientos de bolas o pelotas, todas del mismo tamaño, el resultado sería idéntico; el mejor aprovechamiento del espacio que obtendríamos sería del 74 %. No es posible superar esta cifra con esferas iguales, aunque, como veremos en esta misma unidad, el modo de conseguirla no es único.

Las estructuras que poseen este valor máximo de la fracción de empaquetamiento —incluida la CCC— se dice que son estructuras de *máxima fracción de empaquetamiento* o de *máxima compacidad*, pues en ellas los átomos están empaquetados del modo más compacto posible. Como consecuencia de ello, en la estructura CCC, pueden encontrarse planos atómicos con la mayor concentración atómica posible. Estos planos son los {111}, que se representan en la Figura 3.7.

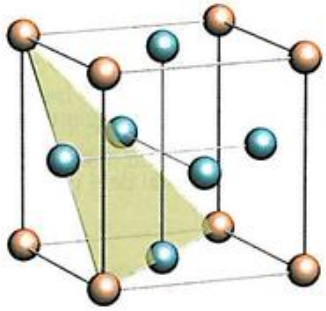


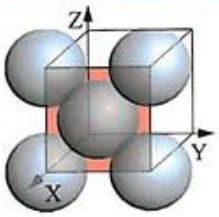
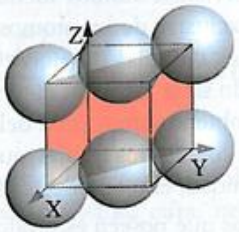
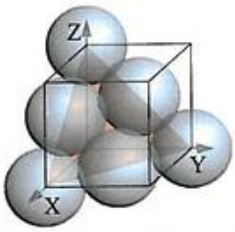
Figura 3.7. La familia de planos {111} es la que posee la mayor concentración superficial de la estructura, que es, además, la máxima posible.

La Tabla 3.2 resume el cálculo de la concentración atómica superficial de los planos {100}, {110} y {111}.

[2] En realidad, esta afirmación, denominada *conjetura de Kepler* (el famoso astrónomo-matemático del siglo XVI), aún no está completamente demostrada. Existe una demostración (por el método de exhaución) que se considera completa en un 99 %. Si se logra terminar, como todo parece indicar, la conjetura de Kepler se convertirá en un teorema en toda regla.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tabla 3.2. Concentraciones atómicas superficiales en los diferentes planos de la estructura CCC.

Planos	Sección planar considerada	Número de átomos contenidos en la sección considerada	Área de la sección planar considerada	Concentración atómica superficial
{100}		$1+4\times\frac{1}{4}=2$	a^2	$\frac{2}{a^2}$
{110}		$4\times\frac{1}{4}+2\times\frac{1}{2}=2$	$\sqrt{2}a^2$	$\frac{2}{\sqrt{2}a^2}\simeq\frac{1.41}{a^2}$
{111}		$3\times\frac{1}{6}+3\times\frac{1}{2}=2$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2$	$\frac{4}{\sqrt{3}a^2}\simeq\frac{2.30}{a^2}$

Los *intersticios octaédricos* se encuentran en el centro del cubo y en el punto medio de cada una de las aristas de la celdilla (Figura 3.8a). Hay un total de 4 intersticios octaédricos por celdilla:

$$1 \times 1 \text{ (en el centro del cubo)} +$$
$$+ \tfrac{1}{4} \times 12 \text{ (en mitad de las aristas)} =$$
$$= 1 + 3 = 4$$

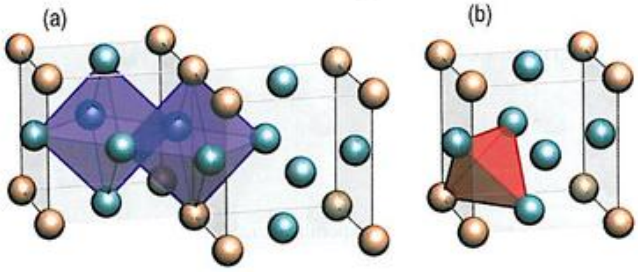


Figura 3.8. Ubicación de los intersticios en la estructura CCC: (a) octaédricos y (b) tetraédricos (para mayor claridad, los átomos en el centro de cada cara se han dibujado en otro color).

El radio máximo de un átomo que pudiera alojarse en el interior de estos intersticios puede calcularse y vale $0.414r$.

Los *intersticios tetraédricos* se sitúan en los centros de los ocho cubitos en los que puede dividirse el cubo elemental, o sea, en la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ y equivalentes (Figura 3.8b). Hay un total de 8 intersticios tetraédricos por celdilla: $1 \times 8 = 8$.

Cada uno puede albergar un átomo extraño de radio máximo igual a $0.225r$. Así pues, para la estructura CCC, a diferencia de la CCI, los intersticios mayores son los octaédricos y no los tetraédricos. Además, en la estructura CCC, ambos tipos de intersticios tienen formas regulares.

3.2.3. Estructura hexagonal compacta (HC)

La estructura hexagonal compacta (Figura 3.9a) se construye a partir de la red de Bravais denominada *hexagonal simple* (Figura 3.9b), pero asociando a cada nudo de la red no un único átomo —la estructura obtenida en ese caso no aprovecharía bien el espacio—, sino una pareja de átomos (Figu-

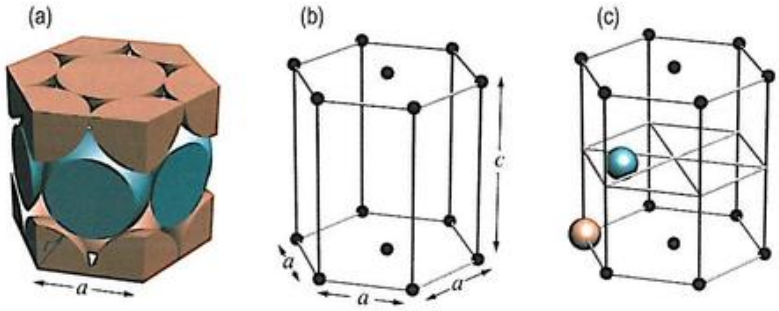


Figura 3.9. (a) Celdilla unidad de la estructura hexagonal compacta (HC). Para mayor claridad, los átomos del plano intermedio se han dibujado en otro color. (b) Celdilla unidad de la red hexagonal simple (HS). (c) La estructura hexagonal compacta surge situando en cada nudo de la hexagonal simple una base constituida por dos átomos: uno, con centro en el propio nudo, y otro, desplazado el vector $\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$.

ra 3.9c) situados en las posiciones N y $N + \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$, siendo N la posición de cualquier nudo de la red HS.

En la estructura hexagonal compacta los átomos ocupan los vértices de un prisma hexagonal regular, los centros de las bases y los centros de los triángulos alternos en los que puede descomponerse la sección intermedia del prisma (Figura 3.1c). Las longitudes axiales de esta estructura son la arista de la base, a, y la altura del prisma, c. Conviene saber que los átomos están en contacto a lo largo de las aristas de las bases del prisma (son direcciones de máxima compacidad), por lo que $a = 2r$. Por otro lado, los tres átomos intermedios junto con cada uno de los átomos del centro de las bases, forman un tetraedro perfectamente regular. A partir de ello, puede obtenerse la relación (véase el Ejercicio resuelto 3.3):

$$c = \frac{2\sqrt{6}}{3} a = \frac{4\sqrt{6}}{3} r \qquad (3.4)$$

Ejercicio resuelto 3.3

Demuestre la Expresión (3.4).

El número total de átomos por celdilla es de 6, como es fácil de obtener teniendo en mente la Figura 3.1c:

$$\frac{1}{2} \times 2 \text{ (en el centro de las bases)} +$$
$$+ 1 \times 3 \text{ (en la capa intermedia)} +$$
$$+ \frac{1}{6} \times 12 \text{ (en los vértices del prisma)} =$$
$$= 1 + 3 + 2 = 6$$

La Figura 3.9a nos plantea una duda, porque en la capa intermedia se cuentan seis porciones de átomos (y antes contamos solo tres). No obstante, advierta que solo tres de dichas porciones tienen sus centros dentro de la celdilla: las tres restantes lo tienen en celdillas contiguas. Además, el volumen que les falta a las porciones atómicas que tienen su centro en el interior de la celdilla es, precisamente, el que aportan las porciones que tienen su centro fuera y, por lo tanto, son tres los átomos con los que contribuye el plano intermedio.

Por otro lado, el *número de coordinación* de la estructura HC es 12, como puede comprobarse fácilmente haciendo un recuento del número de vecinos del átomo del centro de una base.

La *fracción de empaquetamiento* resulta ser del 74%. Es también, por tanto, una estructura de máxima fracción de empaquetamiento.

Hay un total de seis *intersticios octaédricos* y doce *intersticios tetraédricos* por celdilla. La disposición de los átomos en la HC es, en cierto modo, equivalente a la encontrada en la CCC, en el sentido de que ambas estructuras tienen una misma fracción de empaquetamiento. Sin embargo, ambas estructuras no poseen el mismo número de átomos por celdilla y el número de intersticios por celdilla de la HC es igual al que poseen la CCI, pero no la CCC (Figura 3.10).

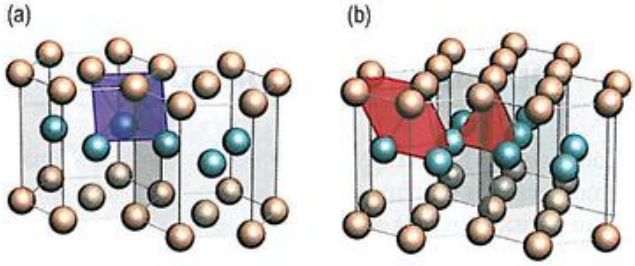


Figura 3.10. Ubicación de los intersticios en la estructura HC: (a) octaédricos y (b) tetraédricos (para mayor claridad, los átomos del plano intermedio se han dibujado en otro color).

3.2.4. Comparativa entre las diversas estructuras

La Tabla 3.3 resume las principales características de las celdillas de la mayoría de los metales.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tabla 3.3. Resumen de las principales características de las estructuras más frecuentes en materiales metálicos.

Estructura	f_v	Z	a/r	Átomos/celdilla	I.O./celdilla	I.T./celdilla
CCI	0.68	8	$4/\sqrt{3}$	2	6	12
CCC	0.74	12	$2/\sqrt{2}$	4	4	8
HC	0.74	12	2	6	6	12

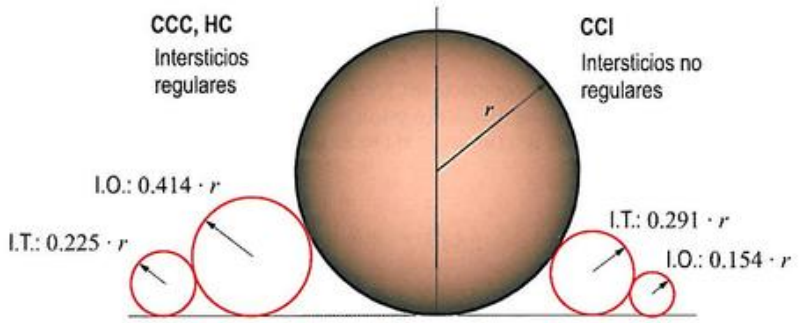


Figura 3.11. Comparativa del tamaño de los diferentes intersticios —entendidos estos como el radio del mayor átomo que podría alojarse en su interior sin llegar a deformarla— en las distintas estructuras. El átomo central de radio r representa un átomo de cualquiera de las estructuras.

En la Figura 3.11, se muestra una comparativa del tamaño del átomo de la estructura (en el centro) y los átomos de mayor tamaño que podrían alojarse en los respectivos intersticios para los diferentes tipos de celdillas. Dos son los aspectos a destacar en esta figura: en primer lugar, que, para un determinado radio del átomo anfitrión, las estructuras que podrían albergar los átomos mayores serían las estructuras compactas (CCC y HC), aunque esto pueda parecer insólito, y, en segundo lugar, en las estructuras CCC y HC, los intersticios mayores son los octaédricos, en tanto que, para la CCI, los mayores son los tetraédricos.

3.3. Un nuevo enfoque: apilamiento de planos

¿Cómo surgen las estructuras que hemos estudiado? Imaginemos que nos enfrentamos al problema de apilar átomos —que consideraremos como esferas idénticas— lo más apretadamente posible y de modo que el conjunto resulte con cierto ordenamiento. Podríamos empezar reuniendo un plano en el que los átomos estuviesen suficientemente juntos y ordenados según algún criterio. La Figura 3.12 ilustra tres posibles formas de conseguir esto. Designaremos como I, II y III a los tres tipos de planos obtenidos.

El designado como tipo II es más denso que el designado como tipo I; a su vez, el tipo III es más denso que el tipo II, de hecho, no es posible, partiendo de esferas todas idénticas, construir un plano con una concentración atómica superficial superior a la del plano tipo III. Por esta razón, a los planos de tipo III se los denomina planos de *máxima fracción de empaquetamiento superficial*[3]. (Un sencillo cálculo nos permitirá concluir que las fracciones de empaquetamiento superficial de los tres tipos de planos son del 78.5, el 83.3 y del 90.7 %, respectivamente).

[3] O de *máxima concentración atómica superficial*.

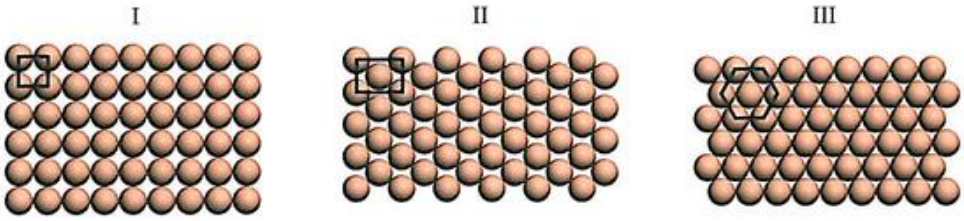


Figura 3.12. Planos de tipo I, tipo II y tipo III. El polígono sobreimpreso en cada uno de ellos señala el patrón de ordenamiento que siguen los átomos de cada plano: cuadrado, rectangular (con relación de lados igual a $\sqrt{2}$) y hexagonal, respectivamente (aunque también es posible trazar rectángulos en el plano tipo III, estos tendrían una relación de lados igual a $\sqrt{3}$).

A la vista de las disposiciones atómicas características de los distintos planos ordenados, resulta fácil aceptar que, apilando planos de tipo I (cuadrados), pueda surgir la estructura CS, e igualmente que mediante el apilamiento de planos de tipo III (hexagonales), surja la estructura HC. Pero lo que no resulta tan obvio es que mediante el apilamiento de planos de tipo II (rectangulares), pueda surgir la estructura cúbica CCI, y menos aún, que del apilamiento de planos de tipo III (hexagonales) surja una estructura cúbica como la CCC. Y, sin embargo, esto es lo que ocurre. Vayamos por partes.

La obtención de la estructura CS a partir de la superposición de planos de tipo I es algo tan obvio que no merece más argumentación. En cambio, sí que requiere más atención la construcción de la estructura CCI. Tal como se ha dicho antes, esta estructura puede construirse superponiendo, sobre los valles que dejan los átomos de un plano de tipo II, otro plano II y nuevamente otro plano II sobre los valles dejados por el segundo plano. El resultado de esta secuencia no es otro que la estructura CCI, tal como se describe gráficamente en la Figura 3.13.

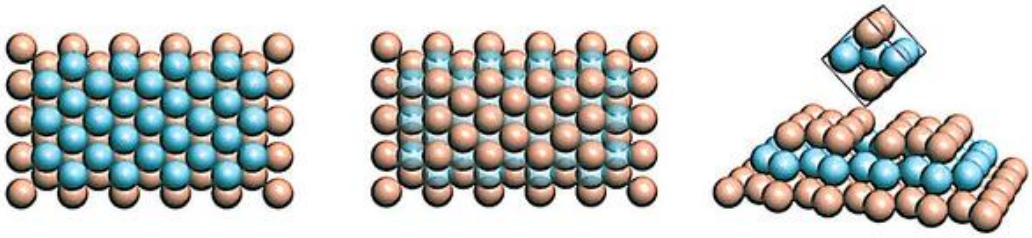


Figura 3.13. Formación de la estructura CCI mediante el apilamiento de planos de tipo II.

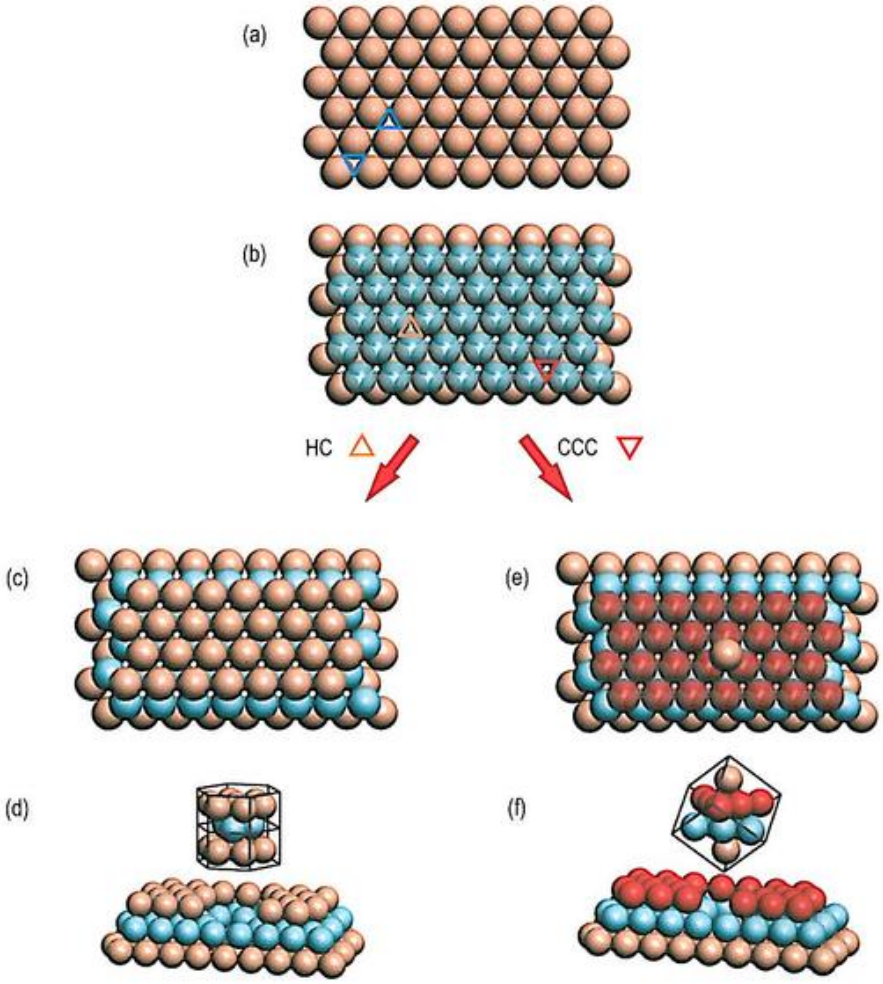


Figura 3.14. Secuencias de apilamiento de planos de tipo III que conducen a la formación de las estructuras compactas HC y CCC.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Como dijimos, las estructuras de máxima compacidad (CCC y HC) también pueden obtenerse mediante apilamiento de planos, pero, esta vez, de tipo III. Consideremos primero un plano compacto de átomos (tipo III), al que llamaremos plano A (Figura 3.14a). Puede verse que, en dicho plano, existen dos tipos de depresiones o valles entre átomos, los designados como Δ y los designados como ∇ (resulta fácil identificarlos por la forma de los valles que quedan entre los átomos). Debido al tamaño de los propios átomos, solo uno de los dos tipos de valles puede albergar átomos de un segundo plano de tipo III. Ahora bien, al colocar un segundo plano compacto de átomos (plano B) encima del plano A, esto puede hacerse encajando los átomos del nuevo plano sobre las posiciones Δ o sobre las posiciones ∇. Pero, en ambos casos, la estructura tridimensional obtenida es idéntica. Convengamos, por ejemplo, que el segundo plano se coloca sobre los huecos ∇ del primer plano (Figura 3.14b).

Si colocamos ahora un tercer plano sobre el plano B, de nuevo podremos colocarlo sobre los valles Δ o sobre los valles ∇ del segundo plano. Si lo colocamos sobre los valles Δ del plano B (Figura 3.14c), los átomos de este tercer plano estarán alineados con los del primero (plano A), por lo que también puede denominarse como plano A.

Si subsiguientes planos de átomos se colocan respetando este orden, la secuencia de apilamiento de la estructura tridimensional obtenida puede denominarse ABABABA... Tal secuencia de apilamiento da lugar a la estructura HC (Figura 3.14d).

La segunda posibilidad para formar una estructura compacta es situar los átomos del tercer plano sobre los valles ∇ del segundo plano (Figura 3.14e). Este tercer plano se designa como plano C, puesto que sus átomos no están alineados ni con los del plano A ni con los del plano B. Si esto se repitiera, la secuencia de apilamiento en este caso sería ABCABCA..., lo que daría lugar a la estructura cúbica centrada en las caras (Figura 3.14f).

Puede parecer extraño que superponiendo planos de átomos ordenados en forma de hexágonos resulte una celdilla cúbica. Sin embargo, no hay nada extraño en ello. La Figura 3.15 ayuda a entender esta cuestión: el dibujo puede representar tanto a un hexágono plano como a un cubo en perspectiva. En la Figura 3.14f, puede verse cómo están dispuestos los planos compactos apilados dentro de la celdilla CCC y cómo estos no son paralelos a las caras de la celdilla.

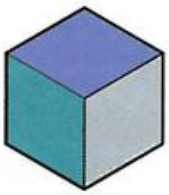


Figura 3.15. Paradoja visual: ¿un cubo en perspectiva o un hexágono plano?

Digamos, finalmente, que los planos de tipo I, II y III que, mediante apilamiento, nos han servido para obtener las distintas estructuras no son planos cualesquiera en las estructuras a las que dan origen: todos ellos son planos con la mayor densidad atómica que es posible dentro de cada una de las estructuras. Así, por ejemplo, los planos de tipo II constituyen los planos {110} de la estructura CCI, que representan, como sabemos, la familia de planos con mayor concentración atómica de dicha estructura. Lo mismo puede decirse de los otros tipos de planos. Esto es solo el reflejo del intento último de la naturaleza por conseguir las estructuras más compactas posible, en la medida que las circunstancias lo permiten. Solo, partiendo de planos atómicos lo más apretadamente empaquetados que sea posible, puede conseguirse tal objetivo.

3.4. Deformabilidad y estructura cristalina

El conocimiento de cómo se obtienen las diferentes estructuras mediante el apilamiento de planos nos permite intuir por qué, en principio, los metales con estructura de máxima compacidad (CCC y HC) son más fáciles de deformar que los que poseen estructura CCI. Una primera reflexión nos conduce a la conclusión de que la deformación de los metales es posible gracias al deslizamiento relativo de unos planos atómicos sobre otros[4]. Este deslizamiento será tanto más fácil cuanto más compactos sean los planos implicados porque tanto más separados estarán, y más fácil resultará el deslizamiento relativo (Figura 3.16a).

Como la distancia entre los planos más compactos en las estructuras CCC y HC es mayor que en la CCI, se sigue, pues, que será en las primeras donde resulte más fácil la deformación. Así pues, *a priori*, los metales con estructura CCI son los que requieren un mayor esfuerzo para conseguir su deformación. Sin embargo, son los metales con estructura HC los que, en términos absolutos, admiten una deformación menor. Esto es así porque las posibilidades de deslizamiento son mucho menos numerosas en la estructura HC que en las CCC y CCI, como se entenderá algo más adelante.

En la deformación, no solo existen planos preferentes, también existen direcciones privilegiadas. En la Figura 3.16b, puede observarse que el perfil del deslizamiento

[4] Al aplicar un esfuerzo sobre un material, se originan en él, por lo general, *esfuerzos* tanto *normales* como *tangenciales* (o de cizalladura). Los primeros, en lugar de ayudar a la deformación, tienden a provocar la rotura del material mediante la eliminación de enlaces entre átomos. Sin embargo, los últimos sí provocan deformación mediante el deslizamiento de planos con ayuda de ciertos defectos cristalinos denominados *dislocaciones*, que se estudiarán en el Capítulo 7.

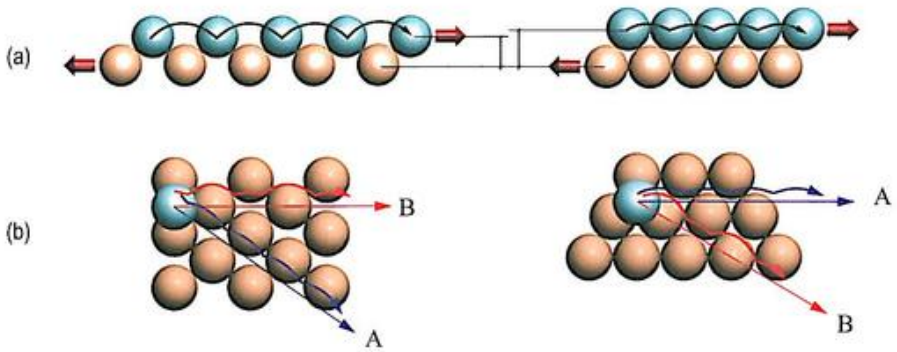


Figura 3.16. (a) Deslizamiento relativo de dos planos, con indicación del camino seguido. La *trabazón* que se entabla entre los distintos átomos dificulta el movimiento relativo de los planos. El efecto de entorpecimiento es mayor en la primera situación debido a que la distancia entre planos es menor; en cambio, en la segunda situación, los planos que se deslizan son más compactos y, por tanto, más distantes y más *lisos*. (b) Vista en planta de la segunda situación descrita, que muestra la dificultad de movimiento según la dirección seguida.

en la dirección A resulta más favorable que el de la dirección B. A estos planos y direcciones preferentes se los denomina **planos** y **direcciones de deslizamiento**. El conjunto formado por un plano y una dirección de deslizamiento recibe el nombre de **sistema de deslizamiento.** Los planos y direcciones de deslizamiento suelen ser los más densos (compactos) de la estructura considerada ya que esa combinación facilita el deslizamiento. Resulta interesante conocer el número de sistemas de deslizamiento presentes en cada una de las estructuras porque, como hemos insinuado antes, cuanto mayor sea el número de sistemas de deslizamiento independientes, esto es, cuanto mayor sea el número de posibilidades de deslizamiento, tanto más deformable será el metal.

La Figura 3.17 representa un plano {110} de la estructura CCI, un plano {111} de la CCC y un plano basal de la HC, {001}, que son los planos más compactos de dichas estructuras.

Por ejemplo, para el plano (110) de la CCI, existen dos direcciones de deslizamiento (direcciones de máxima concentración atómica lineal): la $[\bar{1}11]$ y la $[\bar{1}1\bar{1}]$. La forma colectiva de designar a todos los sistemas de deslizamiento de la estructura es mediante la notación: {110} ⟨111⟩, que reúne 12 sistemas particulares (la familia {110} incluye 6 miembros y, como por cada plano existen dos direcciones, se tienen 6 × 2 = 12 sistemas; véase el Ejercicio resuelto 3.4 para más detalles). Estos sistemas, no obstante, si bien están formados por direcciones de máxima fracción de empaquetamiento lineal, no contienen planos de máxima fracción de empaquetamiento superficial. Como el deslizamiento por medio de estos sistemas no será el más favorable posible, se consideran sistemas «de baja calidad». Si los sistemas de deslizamiento existentes son de baja calidad, bajo ciertas circunstancias, pueden volverse operativos otros sistemas de deslizamiento aún menos favorables, como son el {112} ⟨111⟩ y el {123} ⟨111⟩, lo que reúne un total de 48 sistemas, aunque ciertamente muy poco eficaces[5].

[5] Los 48 sistemas de deslizamiento que en total se encuentran en la estructura CCI incluyen los 12 que hemos citado anteriormente, correspondientes a los planos {110}, pero también otros 12, correspondientes a los planos {112} y otros 24, de los {123}, que también pueden actuar como planos de deslizamiento.

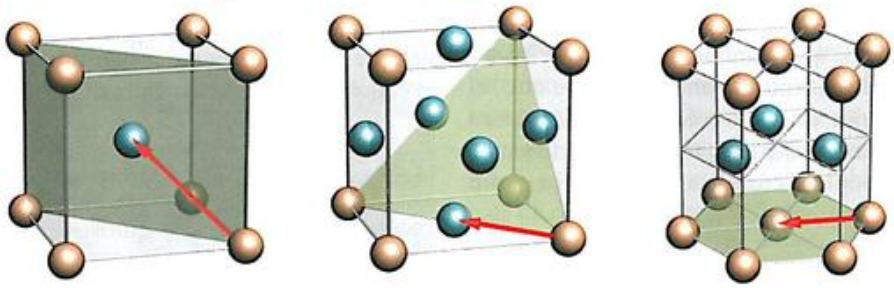


Figura 3.17. Planos de mayor concentración atómica superficial (más densos) de las estructuras CCI, CCC y HC, y direcciones más favorables de deslizamiento.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

En el caso de la estructura CCC, para el plano (111) existen 3 direcciones de deslizamiento, que podemos designar colectivamente por medio de ⟨110⟩. Así pues, existirán 3 sistemas de deslizamiento por plano y, como existen 4 planos en la familia {111}, se concluye que la estructura CCC poseerá también 12 sistemas de deslizamiento que, en conjunto, representaremos mediante {111} ⟨110⟩. A diferencia de los correspondientes sistemas de deslizamiento de la CCI, los 12 sistemas de la estructura CCC son todos de máxima calidad (esto es, sus direcciones y planos son de máxima fracción de empaquetamiento).

Por último, la estructura HC posee tres sistemas de deslizamiento provenientes del plano basal y las tres direcciones que constituyen las medianas del hexágono basal. Este reducido número de sistemas de deslizamiento es la razón de la limitada capacidad de deformación de los metales con estructura HC (por ejemplo, cinc y titanio) y la causa por la que dichos metales no se emplean en procesos de fabricación que requieran deformación severa.

Los resultados anteriores se resumen en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Sistemas de deslizamiento en las estructuras típicas de los metales.

Estructura cristalina	Sistema de deslizamiento		
	Planos	Direcciones	Número
CCI	{110}	⟨111⟩	{6} × ⟨2⟩ = 12
CCC	{111}	⟨110⟩	{4} × ⟨3⟩ = 12
HC	{001}	⟨100⟩[6]	{1} × ⟨3⟩ = 3

Ejercicio resuelto 3.4

Dibuje en diferentes celdillas unidad y nombre los distintos miembros de la familia de planos equivalentes {110} en la estructura CCI y los de la familia de planos {111} en la estructura CCC.

Digamos, por último, que, aunque es cierto que la deformación exige el deslizamiento de un plano sobre otro, el deslizamiento no se realiza de modo colectivo. La naturaleza ha elegido una forma más astuta de realizarlo. Estudiaremos esta cuestión en el Capítulo 7 cuando abordemos el estudio de las dislocaciones.

[6] En notación de Miller Bravais, los planos y direcciones resultan ser {0001} y ⟨1120⟩.

3.5. Soluciones sólidas metálicas

La mayoría de los materiales metálicos comúnmente utilizados no son elementos puros, sino combinaciones más o menos complejas de varios elementos metálicos y/o no metálicos (principalmente —y casi exclusivamente—, la plata, el oro, el platino, el cobre, el aluminio y el cinc se emplean en estado puro). La mayor parte de las aleaciones son sólidas a la temperatura ambiente[7] y se obtienen enfriando una mezcla de metales fundidos, junto, generalmente, con otros elementos no metálicos. Así, por ejemplo, el *acero* es fundamentalmente una aleación de hierro y carbono, si bien suele contener otros muchos elementos. El *latón* es, esencialmente, una aleación de cobre y cinc y el *bronce*, una aleación de cobre y estaño.

Cuando dos metales se combinan, ¿qué sucede en la escala atómica? Los átomos de distintos elementos pueden *combinarse* de dos formas diferentes: bien formando **compuestos químicos**, bien, **soluciones sólidas**, dependiendo de si las proporciones en las que intervienen los elementos son fijas (compuestos) o pueden variar ligeramente de un punto a otro del material (soluciones sólidas). Una aleación puede no ser, sin embargo, ni una cosa ni la otra y presentar regiones que son soluciones sólidas, colindantes con regiones que son compuestos. (Así pues, toda solución sólida metálica es una aleación, pero no lo contrario).

Si los iones de los metales que se combinan son muy distintos en lo que se refiere a su capacidad de atraer electrones (electronegatividad), uno de ellos concentrará los electrones a su alrededor, en detrimento de la nube electrónica comunitaria. El estaño, por ejemplo, retiene a los electrones mucho más firmemente que el magnesio, por lo que de su combinación puede surgir el compuesto Mg_2Sn. De hecho, el estaño retiene con tanta fuerza a los electrones que el enlace obtenido es claramente no metálico y el sólido formado será un mal conductor eléctrico.

Solo cuando los átomos que se combinan tienen electronegatividades parecidas pueden obtenerse soluciones sólidas. Una solución sólida se forma cuando los átomos de un elemento (**soluto**) se dispersan en el interior de la estructura cristalina de otro elemento (**disolvente**) y originan un material de carácter metálico y de composición macroscópicamente uniforme. Conviene aclarar que el disolvente es siempre aquel que posee mayor número de átomos porque es el que impone su estructura cristalina[8].

[7] Las aleaciones de mercurio se denominan *amalgamas* y muchas de ellas, como el propio mercurio, son líquidas a temperatura ambiente.

[8] Pueden presentarse situaciones aparentemente paradójicas cuando se trabaja con composiciones expresadas en proporciones en masa en lugar de en proporciones atómicas (o molares, que son equivalentes). La ambigüedad solo es aparente porque no debe haber duda al respecto: el disolvente es aquel que se halla en mayor proporción atómica, incluso en el caso en el que eventualmente hubiese más masa de soluto.

En la mayoría de los casos, la capacidad de disolución de un elemento en otro no es ilimitada, y tampoco es la misma la solubilidad de un elemento A en uno B, que la del B en A. La cantidad que de un determinado elemento (soluto) puede ser introducida en otro (disolvente) se denomina **solubilidad**. Como nos dicta el sentido común, la solubilidad aumenta con la temperatura.

Se ha encontrado que la solubilidad, x, expresada en términos de fracciones molares, varía con la temperatura del modo siguiente:

$$2x - 1 = \frac{RT}{\Omega} \ln\left(\frac{x}{1-x}\right) \qquad (3.5)$$

siendo Ω una constante con dimensiones de energía, independiente de T y de x, pero dependiente de la naturaleza del disolvente y del soluto, y R la constante de los gases, cuyo valor es 8.31 J/(K·mol) en unidades del S.I. El Ejercicio resuelto 3.5 ilustra el uso de esta ecuación.

Ejercicio resuelto 3.5

Simplifique la Expresión (3.5) para las soluciones sólidas diluidas. Con la expresión obtenida y sabiendo que la solubilidad del carbono en Fe-α (hierro con estructura CCI) es del 0.0218 % (en masa) a la temperatura de 723 °C, estime el valor de la solubilidad a 400 °C.

Datos: M(C) = 12.01 g/mol y M(Fe) = 55.85 g/mol.

Las **soluciones sólidas** pueden ser de dos tipos: **sustitutivas** o **intersticiales**. Ello depende de si los átomos de soluto reemplazan (sustituyen) algunos átomos del disolvente (*soluciones sólidas sustitutivas* o *de sustitución*) o si se introducen en los intersticios de la estructura del disolvente (*soluciones sólidas intersticiales* o *de inserción*). La Figura 3.18 muestra un esquema de ambos tipos, que pasaremos a describir más detalladamente en los dos apartados siguientes.

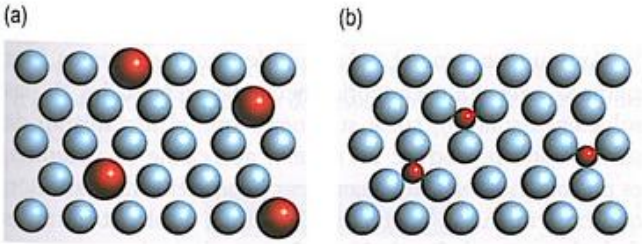


Figura 3.18. Representación bidimensional de (a) una solución sólida sustitutiva y (b) una solución sólida intersticial.

3.5.1. Soluciones sólidas sustitutivas (SSS)

La capacidad de dos metales para formar una solución sólida sustitutiva depende del tamaño de sus respectivos iones, de cuáles son sus respectivas redes cristalográficas, de la fuerza con la que estos atraen a los electrones *(electronegatividad)* y de cuántos electrones cede cada átomo de metal a la nube electrónica comunitaria *(valencia)*. Estos factores fueron deducidos empíricamente por el británico Hume-Rothery allá por la década de los cuarenta del siglo pasado.

El tamaño es una cuestión intuitivamente clara: solo en el caso de que los átomos de soluto tengan un tamaño similar a los del disolvente podrán reemplazarse mutuamente. La solubilidad será, por tanto, mayor cuanto menor sea la diferencia de tamaños. Resulta una norma práctica considerar que la discrepancia de radios[9] ha de ser inferior al 15 % para que pueda existir solubilidad sustitutiva total, es decir, para que la composición pueda variar desde el 0 al 100 %. Si la discrepancia es mayor, la solubilidad estará muy restringida.

Parece obvio que la semejanza de las redes cristalográficas de uno y otro metal también deba resultar clave. Los metales con redes cristalinas similares presentan una mayor solubilidad recíproca. Es más, solo si las redes son iguales, será posible la solubilidad total.

La electronegatividad es un aspecto cuya importancia ya se ha señalado. Cuando la diferencia de electronegatividades entre los elementos es muy grande, crece la tendencia a formar compuestos (intermetálicos) y disminuye la de formar soluciones sólidas de carácter metálico.

Por último, en la solubilidad en estado sólido, también influye la valencia química de los átomos y, de modo general, en el sentido siguiente: la solubilidad será máxima cuando los átomos de soluto y disolvente tengan la misma valencia. Si las valencias no coinciden, la solubilidad será mayor en aquellos casos en los que la valencia del soluto es superior a la del disolvente. Así, por ejemplo, la solubilidad en estado sólido del Li (de valencia 1) en el Mg (de valencia 2) es del 24.5 % atómico, mientras que la del Mg en el Li alcanza el 70 % atómico. En el mismo sentido, la solubilidad en estado sólido del Al (de valencia 3) en el Cu (de valencia 1) es superior que la del Cu en el Al. El Ejercicio resuelto 3.6 clarifica estos criterios.

Así pues, si los átomos de dos metales se parecen suficientemente en todos estos aspectos, los de uno pueden reemplazar a los del otro en una estructura cristalina. Si el parecido es grande, la solubilidad recíproca puede ser total. Eso es lo que sucede cuando se combinan, por ejemplo, átomos de oro y de cobre.

[9] Designando como r_d y r_s a los radios del disolvente y del soluto, respectivamente, puede definirse el porcentaje de discrepancia de radios como $\Delta = 100 \cdot (r_d - r_s)/r_d$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 3.6

En la siguiente tabla, se reúne información sobre diferentes elementos a temperatura ambiente. Indique cuáles de ellos pueden formar con el cobre:

a) Una solución sólida intersticial.

b) Una solución sólida sustitutiva con solubilidad total.

c) Una solución sólida sustitutiva con solubilidad parcial.

Elemento	Radio atómico (Å)	Estructura cristalina	Electronegatividad	Valencia
Al	1.43	CCC	1.6	3+
Au	1.44	CCC	2.5	1+
B	0.88	Trigonal	2	3-
C	0.77	Diamante	2.6	4-
Co	1.25	HC	1.9	2+
Cr	1.29	CCI	1.7	3+
Cu	1.28	CCC	1.9	1+
Fe	1.26	CCI	1.8	2+
H	0.46	-	2.2	1+
O	0.66	-	3.4	2-
Ni	1.25	CCC	1.9	2+
Pt	1.37	CCC	2.3	2+
Zn	1.38	HC	1.7	2+

En general, los átomos de soluto se distribuyen al azar por la red del disolvente. Así sucede si una mezcla fundida de cobre y de oro se enfría rápidamente (Figura 3.19a). Si la solución resultante es calentada, la estructura se irá haciendo cada vez más regular (Figura 3.19b) y, transcurrido el tiempo suficiente, llegará incluso a convertirse en un sistema muy ordenado (Figura 3.19c). En estas **soluciones sólidas ordenadas**, la celdilla unidad puede expresarse mediante fórmulas sencillas (de tipo AB o AB_3 por ejemplo), a diferencia de las SSS desordenadas en las que diferentes celdillas no tienen por qué presentar siempre el mismo contenido. Aunque puedan parecer compuestos estequiométricos, no lo son porque sus proporciones varían ligeramente y no son enteros exactos, además, el enlace en la solución sólida de sustitución es siempre metálico, lo que no ocurre con los compuestos.

Pueden encontrarse también situaciones más complejas. Por ejemplo, en el latón, sus dos componentes contribuyen con un número distinto de electrones a la nube común: el cobre cede fácilmente un electrón, mientras que el cinc cede dos. Además, la estructura del cobre puro es distinta de la del cinc puro, por lo que a un ion no le es posible reemplazar ilimitadamente al otro. A temperatura ambiente, como mucho un 30 % de los iones de cobre pueden ser sustituidos por iones de cinc sin que varíe la disposición global de dichos iones. Sin embargo, si el cinc se encuentra en una proporción superior al 45 %, pero inferior al 50 %, la red cristalográfica subyacente cambia. Si el grado de sustitución se sitúa entre el 30 y el 45 %, es posible que estén presentes simultáneamente ambas estructuras y la aleación consista entonces en una íntima mezcla de pequeños cristales de ambos tipos. No es sorprendente, por tanto, que las propiedades mecánicas de una aleación sean muy sensibles a los cambios, incluso muy pequeños, en las concentraciones de sus componentes.

Aunque, en general, a la hora de efectuar cálculos (por ejemplo para conocer teóricamente las densidades de las soluciones sólidas), suele suponerse que el mecanismo de sustitución no produce un cambio apreciable de volumen, es posible, no obstante, cuantificar la pequeñísima variación que experimenta el parámetro de red del disolvente a través de la denominada **ley de Vegard**, según la cual:

$$a_{sss} = xa_s + (1-x)a_d \qquad (3.6)$$

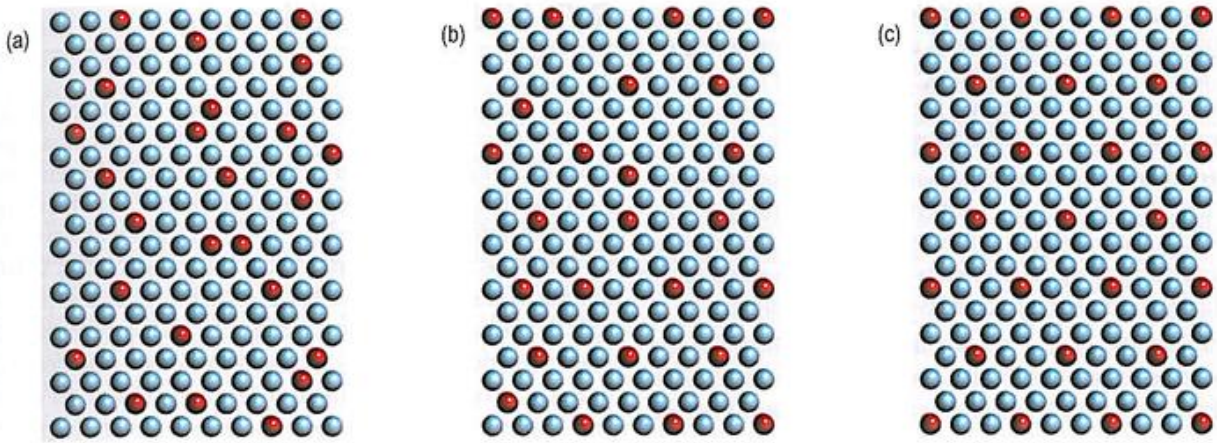


Figura 3.19. Representación bidimensional de la estructura de las soluciones sólidas de oro-cobre. (a) Estructura desordenada obtenida por un enfriamiento muy rápido desde el estado líquido. (b) Estructura algo más ordenada obtenida mediante un calentamiento, por debajo de la temperatura de fusión *(recocido)*, de la estructura anterior. (c) Estructura perfectamente ordenada obtenida a través de enfriamiento muy lento o calentamiento durante un largo tiempo de la estructura mostrada en (a) (en este último caso, cada ion de Cu está rodeado por el mismo número de vecinos de Au).

esto es, el parámetro promedio de la solución, a_{sss}, puede calcularse como una media de los parámetros de red de los elementos puros del soluto y disolvente, a_s y a_d, ponderando con las fracciones molares en las que ambos intervienen, x y $(1 - x)$, respectivamente. El Ejercicio resuelto 3.7 clarifica el uso de esta expresión.

Ejercicio resuelto 3.7

Calcule el parámetro reticular de una SSS de Cu-Au con el 15 % atómico de Au. Tenga en cuenta que el Cu y el Au presentan a temperatura ambiente una estructura CCC.

Datos: r (Cu) = 0.128 nm y r (Au) = 0.144 nm.

Cuando la modificación del parámetro de red es ignorada, resulta útil para efectuar cálculos tener presente que lo verdaderamente característico de las soluciones sólidas sustitutivas es que *la concentración atómica* de la solución, esto es, el número de átomos (tanto de soluto como de disolvente) por unidad de volumen, *es aproximadamente igual a la concentración atómica del disolvente puro*. De manera matemática:

$$[SSS] \simeq [disolvente] \qquad (3.7)$$

El Ejercicio resuelto 3.8 muestra una aplicación de este procedimiento.

Ejercicio resuelto 3.8

Una solución sólida formada con los elementos A (disolvente) y B (soluto) tiene una composición del c % (en masa) de B. Si las densidades de los elementos constituyentes son δ_A y δ_B, respectivamente, calcule la densidad de la solución sólida suponiendo que el mecanismo de disolución es sustitucional y despreciando el cambio en el parámetro de red. Suponga conocidas las masas molares de A y B (M_A, M_B).

3.5.2. Soluciones sólidas intersticiales (SSI)

Se forma cuando los átomos que se introducen en la estructura del anfitrión tienen un tamaño suficientemente pequeño como para poder alojarse en sus intersticios sin que se produzcan grandes distorsiones en la estructura ni en la distribución de la nube electrónica. Naturalmente, cuanto más pequeño sea el átomo insertado, más fácil resultará el acomodo. Solo los átomos de hidrógeno, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno tienen el tamaño apropiado para formar soluciones sólidas intersticiales en las estructuras metálicas. ¿Podrían estos sustituir a los átomos del anfitrión? La respuesta es no porque difícilmente podrían satisfacerse las reglas de Hume-Rothery (para empezar, se incumple la primera regla, relativa a la discrepancia de radios).

Si a un metal se añade una pequeña proporción de átomos intersticiales, en nada varía su comportamiento metálico, si bien el solapamiento adicional de nubes electrónicas, en lo

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

que antes era un intersticio, logra fortalecer el enlace, lo que consigue con frecuencia es que el metal se vuelva mecánicamente más resistente y más duro[10]. La ferrita α es un buen ejemplo: consiste en hierro con estructura CCI que aloja en sus intersticios pequeñas cantidades de átomos de carbono.

Además de las consideraciones relativas a los tamaños atómicos, no debe ignorarse que la diferencia de electronegatividades de los átomos de soluto y disolvente tiene que ser pequeña, de lo contrario se vería favorecida la formación de compuestos (intersticiales), en detrimento de las soluciones sólidas.

Para las SSI, resulta más difícil estimar la alteración del parámetro reticular, por lo que a menudo se supone inalterado. En este caso, resulta útil tener presente que, en las SSI, *el volumen de disolvente es prácticamente igual al volumen de la solución*, esto es:

$$V_{SSI} \simeq V_{disolvente} \tag{3.8}$$

El Ejercicio resuelto 3.9 clarifica esta hipótesis de trabajo.

Ejercicio resuelto 3.9

Una solución sólida formada con los elementos A (disolvente) y B (soluto) tiene una composición del c % (en masa) de B. Si las densidades de los elementos constituyentes son δ_A y δ_B, respectivamente, calcule la densidad de la solución sólida suponiendo que el mecanismo de disolución es intersticial y despreciando el cambio en el parámetro de red. Compare el resultado con el obtenido en el Ejercicio resuelto 3.8. Suponga conocidas las masas molares de A y B (M_A, M_B).

[10] Quizá le resulte más convincente pensar de esta manera: los átomos extra constituyen obstáculos que dificultan el deslizamiento de planos, todo lo cual se percibe externamente como un aumento de la dureza.

3.6. Vidrios metálicos

La mayoría de los materiales metálicos son cristalinos. Esto es así porque, como ya se ha dicho, la estructura cristalina representa la configuración de menor energía posible. La tendencia a la cristalización de los materiales metálicos es tan fuerte que solo mediante técnicas especiales pueden conseguirse materiales metálicos sólidos no cristalinos, los denominados **vidrios metálicos**. Estas técnicas se basan en la solidificación muy rápida del metal fundido o vaporizado con objeto de *congelar* los átomos en posiciones más o menos aleatorias. Por efecto del drástico enfriamiento al que se ve sometido el sistema durante el proceso de solidificación, los átomos se ven despojados de la movilidad necesaria para redistribuirse y adquirir el ordenamiento cristalino. Así, por ejemplo, pueden producirse películas amorfas de muchos metales puros proyectando vapor del metal sobre una superficie que ha sido enfriada previamente a la temperatura del nitrógeno o del helio líquido (Figura 3.20a). Mediante esta técnica, pueden conseguirse velocidades de enfriamiento del orden de 10^5 K/s. Estos metales amorfos, sin embargo, casi siempre cristalizan cuando se los calienta hasta la temperatura ambiente. Para el caso de aleaciones, no se requieren velocidades de enfriamiento tan severas, por lo que la superficie sobre la que se deposita el metal fundido (usualmente un tambor de cobre) puede estar a temperatura ambiente (Figura 3.20b). Esto es así porque el propio desorden de la aleación y la existencia de varios tipos de átomos hacen que la estabilidad del estado amorfo sea mayor.

Los metales amorfos no exhiben una regularidad en la disposición de sus átomos, lo que no significa que estos estén situados de forma caótica y completamente aleatoria. Las fuerzas que mantienen unidos a los iones del metal siguen siendo las mismas que describimos cuando estudiamos el enlace metálico; las mismas, pues, que están presentes en la versión cristalina. Esto asegura que las distancias interatómicas y el número y distribución de vecinos más próximos a un átomo dado sean, en promedio, iguales en cualquier punto de la muestra. Así pues, el entorno que rodea a un átomo

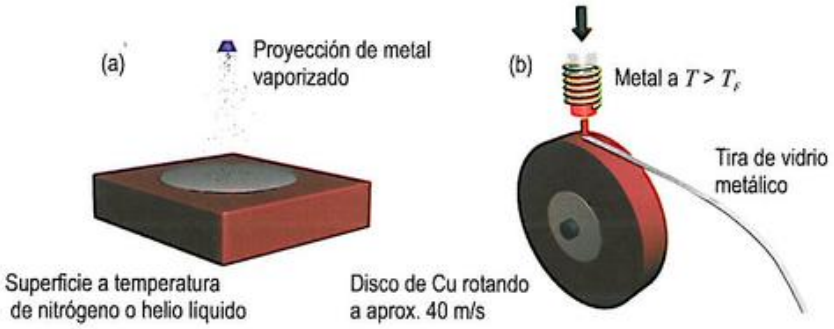


Figura 3.20. (a) Dispositivo para la fabricación de un metal puro amorfo. (b) Dispositivo para la fabricación de tiras de una aleación metálica amorfa (*melt-spinning*).

será muy similar, aunque no necesariamente igual, al que rodea a cualquier otro. No obstante, las ligeras variaciones de espaciado y orientación a lo largo del material hacen imposible predecir la posición exacta de los átomos distantes.

No es posible definir una red que describa semejante estructura, pero sí pueden establecerse modelos sencillos que la representen correctamente. Tal es el caso del *modelo de empaquetamiento denso aleatorio de esferas*, según el cual los átomos (iones) están dispuestos de tal modo que, cuando se añade uno más, este tiene que *tocar* a otros tres vecinos, de forma que no queden intersticios entre ellos capaces de albergar a otro átomo (Figura 3.21).

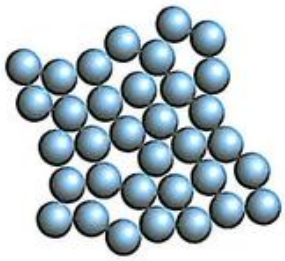


Figura 3.21. Modelo de empaquetamiento denso aleatorio de esferas aplicable a materiales con enlace no direccional, como el metálico.

El interés por los vidrios metálicos reside en que estos exhiben muchas propiedades físicas y mecánicas singulares, como alta *resistencia mecánica*, elevada ductilidad, alta *resistencia a la corrosión* y elevadísimas *permeabilidades magnéticas* (algunos vidrios metálicos se encuentran entre los materiales más fácilmente magnetizables, como, por ejemplo, el sistema Fe-Ni-Co). No obstante, todavía es más espectacular el hecho de que puedan presentar combinaciones de propiedades antes inimaginables, como, por ejemplo, alta resistencia mecánica acoplada a alta ductilidad o elevada permeabilidad magnética conjugada con elevada *resistividad eléctrica*[11].

Su notable resistencia a la corrosión es debida a su mayor homogeneidad química y microestructural. Por esta razón, los vidrios metálicos son más resistentes a la corrosión por picaduras en medios ácidos. Por ejemplo, la resistencia a la corrosión por picaduras del Fe_{70}-P_{13}-C_7 en soluciones de ácido sulfúrico que contienen iones de cloruro (una combinación altamente corrosiva) es considerablemente superior a la del acero inoxidable de composición[12] 18Cr-8Ni.

No obstante, los vidrios metálicos retienen algunos aspectos de sus versiones cristalinas, como la elevada conductividad (térmica y eléctrica) y el peculiar brillo metálico.

[11] Se describirá el significado de todas estas magnitudes en el Bloque 3 de este libro.

[12] Se han empleado dos notaciones para describir la composición de una aleación: en el primer caso, Fe_{70}-P_{13}-C_7, los números escritos como subíndices aluden a porcentajes atómicos (más frecuentemente expresados en tanto por uno) y las letras (símbolos) separadas por guiones para que no pueda confundirse con un compuesto; en el segundo caso, 18Cr-8Ni, los números que anteceden a los símbolos de los elementos se refieren a los porcentajes en masa (si no se menciona expresamente que se refiere a volumen) en los que estos elementos intervienen. A veces, aunque no es frecuente se explicita el símbolo %.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

3.1. El wolframio es uno de los elementos químicos más densos (δ = 19.25 g/cm^3). Sabiendo que sus átomos se disponen según una estructura CCI y que su masa atómica es de 183.84 g/mol, calcule el radio atómico del wolframio.
Datos: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: r (W) = 0.137 nm.

3.2. Determine el tipo de estructura cristalina del Au sabiendo que su densidad es de 19.30 g/cm^3, su masa atómica es de 196.97 g/mol y su parámetro de red a = 0.40782 nm.
Datos: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: CCC.

3.3. El Zn cristaliza según una estructura HC. Suponiendo esta estructura perfecta y sabiendo que su radio atómico es r (Zn) = 0.138 nm, estime la densidad del Zn.
Datos: M(Zn) = 65.38 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: 7.32 g/cm^3.

3.4. En algunos materiales HC, la relación c/a no es igual a 1.63. Sabiendo que, para el Cd, c/a = 1.89, su masa atómica es de 112.41 g/mol y el radio de sus átomos r (Cd) = 0.149 nm, calcule su densidad teórica.

Solución: 8.62 g/cm^3.

3.5. Calcule la fracción de empaquetamiento para una estructura CCC y para una HC (perfectamente regular).

Solución: CCC = 0.7405 y HC = 0.7405.

3.6. Determine la concentración atómica lineal a lo largo de la dirección [111] para el caso de estructuras CCI y CCC suponiendo en ambos casos que el parámetro de red vale a = 0.3 nm.

Solución: CCI = 3.85 átomos/nm y CCC = 1.93 átomos/nm.

3.7. La Ag presenta estructura cristalina CCC y un radio atómico de 0.144 nm, señale cuál será la concentración atómica superficial en los planos (010), (110) y (111).

Solución: (010) = 12.073 átomos/nm^2, (110) = 4.268 átomos/nm^2 y (111) = 13.94 átomos/nm^2.

3.8. Sabiendo que, en el Pt (estructura CCC), la concentración atómica lineal es de 2.543 átomos/nm en la dirección [100], calcule el espaciado interplanar entre los planos: $\alpha \equiv (111)$, $\beta \equiv (222)$, $\gamma \equiv (\bar{1}31)$ y $\delta \equiv (0\bar{2}1)$.

Solución: (111) = 0.227 nm, (222) = 0.1135 nm, $(\bar{1}31)$ = 0.1185 nm y $(0\bar{2}1)$ = 0.1757 nm.

3.9. Un cristal metálico (con estructura de máxima fracción de empaquetamiento) crece en la dirección perpendicular a los planos más densos a la velocidad de 1 mm/día.

a) Calcule cuántos planos se forman por segundo suponiendo que el radio de los átomos es r = 1.42 Å.
b) Si el cristal fuera CCC y los átomos se depositaran, según la dirección [100], al mismo ritmo de planos por segundo que en el apartado anterior, indique cuál sería la velocidad de crecimiento del material expresada en mm/día.

Solución: a) 50 planos/s y b) 0.867 mm/día.

3.10. La mayor parte de los materiales metálicos se dilatan al ser calentados. El Fe sufre una transformación alotrópica a los 912 °C y pasa de estructura CCI a CCC. Compruebe si, en esta transformación, el Fe se dilata o se contrae.
Datos: r (Fe_{CCI}) = 0.126 nm y r (Fe_{CCC}) = 0.129 nm.

Solución: Se contrae.

3.11. El hierro es un metal que presenta dos transformaciones alotrópicas. En una de ellas, a la temperatura de 912 °C, cambia de estructura CCI a CCC, siendo sus parámetros de red 0.286 nm y 0.365 nm, respectivamente.

a) Explique cuál de las dos estructuras posee mayor densidad.

b) Calcule el radio atómico del átomo mayor que puede insertarse en Fe (CCC) a la temperatura de 912 °C sin llegar a deformarla.

c) Establezca el número de átomos de C por celdilla unidad en un acero cuando la solubilidad del C es máxima en el Fe (CCC), que es un 2.11 % en masa.

Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol y M(C) = 12.01 g/mol.

Solución: a) CCC (7.63 g/cm^3) > CCI (7.60 g/cm^3), b) 0.0535 nm y c) 0.401 átomos C/celdilla.

3.12. Se tienen dos materiales con distinta estructura cristalina: Fe (CCI) y Al (CCC). Se sabe que:

- En una arista de la celdilla del Fe, la longitud no ocupada por los átomos es de 0.389 Å.
- La concentración atómica superficial del plano más denso del Fe es 1.187 veces la del plano más denso del Al.

Conocidos estos datos:

a) Determine los radios atómicos de ambos elementos.

b) Calcule las densidades de ambos elementos.

c) Indique la densidad de una solución sólida formada por un 90 % de Fe y un 10 % de Al (porcentaje en masa).

Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol y M(Al) = 26.98 g/mol.

Solución: a) r (Fe) = 1.257 Å, r (Al) = 1.429 Å, b) δ (Fe) = 7.58 g/cm^3, δ (Al) = 2.71 g/cm^3 y c) δ (SSS) = 6.847 g/cm^3.

3.13. A una determinada presión y temperatura, el Fe tiene una densidad de 7.63 g/cm^3.

a) Calcule el número de coordinación del Fe en esas condiciones.

b) Si se alea una pieza de 25 g de Fe con 3 g de Ni y 0.25g de C, averigüe cuál será la densidad de la solución sólida obtenida en las mismas condiciones de presión y temperatura.

Datos: r (Fe) = 1.257 Å, M(Fe) = 55.85 g/mol, M(Ni) = 58.69 g/mol, M(C) = 12.01 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: a) 12 (Estructura CCC) y b) δ (SSS) = 7.739 g/cm^3.

3.14. Establezca el porcentaje en masa de Al que debe añadirse al Cu para conseguir una solución sólida que contenga $3.35 \cdot 10^{21}$ átomos de Al por cm^3.

Datos: M(Al) = 26.98 g/mol, M(Cu) = 63.55 g/mol, estructura cristalina (Cu) = CCC, a = 3.61 Å y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: 1.71 % Al.

3.15. Se sabe que la máxima solubilidad del Cu en Al a la temperatura de 548.2 °C es de un 5.65 % en masa. Al bajar la temperatura a 500 °C, dicha solubilidad disminuye y pasa a ser de un 4 % en masa. Determine si permiten los cálculos teóricos llegar a la misma conclusión que estos resultados experimentales y, en caso contrario, indique en cuánto difieren.

Datos: M(Al) = 26.98 g/mol y M(Cu) = 63.55 g/mol.

Solución: Solubilidad teórica a 500 °C = 3.8 %, difieren en un 0.2 % de la medida experimentalmente.

3.16. Calcule la densidad de una solución sólida (96Cu-4Al en masa) suponiendo (a) que el parámetro de red de la solución sólida es el mismo que el del disolvente y (b) que sí se produce variación.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol, M(Al) = 26.98 g/mol, estructura cristalina (Cu) = CCC, a = 3.61 Å, estructura cristalina (Al) = CCC, a = 4.05 Å y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: a) δ (sin variación) = 8.51 g/cm^3 y b) δ (con variación) = 8.24 g/cm^3.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

3.1. En general, los materiales con estructura CCC son más densos que los que tienen estructura CCI.
a) Verdadero.
b) Falso.

3.2. Las estructuras CCI y CCC presentan intersticios regulares, mientras que, en la estructura HC, los intersticios son irregulares.
a) Verdadero.
b) Falso.

3.3. La estructura HC es una red de Bravais.
a) Verdadero.
b) Falso.

3.4. Una de las estructuras cristalinas que sigue no es típica en los metales:
a) Cúbica simple.
b) Cúbica centrada en las caras.
c) Cúbica centrada en el interior.

3.5. En la estructura CCI, la relación entre el radio del átomo (r) y la arista de la celdilla (a) es:
a) $a = 4r/\sqrt{2}$.
b) $a = 2r/\sqrt{3}$.
c) $a = 4r/\sqrt{3}$.
d) $a = 2r/\sqrt{2}$.

3.6. El área del plano (101) en una celdilla CCI es:
a) $4\sqrt{3r^2}$.
b) $(16/\sqrt{3})r^2$.
c) $(16\sqrt{2}r^2)/3$.

3.7. Entre las siguientes características, ¿cuál no corresponde a una estructura CCI?
a) 2 átomos/celdilla.
b) Direcciones de máxima fracción de empaquetamiento lineal: $\langle 111 \rangle$.
c) $f_v = 0.68$.
d) 1 intersticio octaédrico/átomo.

3.8. En una estructura CCI, una dirección de máxima fracción de empaquetamiento lineal es:
a) [100].
b) $[1\bar{1}0]$.
c) $[11\bar{1}]$.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

3.9. El área del plano (101) en una celdilla CCC es:
a) $4\sqrt{3r^2}$.
b) $8\sqrt{2}r^2$.
c) $(16\sqrt{2}r^2)/3$.

3.10. En una estructura CCC, un plano de máxima fracción de empaquetamiento superficial es:
a) (111).
b) (010).
c) (110).
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

3.11. Las estructuras cristalinas CCC y HC poseen:
a) Igual número de coordinación y distinta fracción de empaquetamiento.
b) Igual número de intersticios tetraédricos e igual fracción de empaquetamiento.
c) Igual número de coordinación y distinto número de intersticios tetraédricos.
d) Igual número de átomos por celdilla e igual fracción de empaquetamiento.

3.12. En relación con las celdillas CCC y HC, una de las siguientes afirmaciones es incorrecta:
a) Los intersticios octaédricos son mayores que los tetraédricos.
b) El número de intersticios octaédricos es el doble que el de los tetraédricos.
c) Los intersticios octaédricos y tetraédricos son regulares (simétricos).
d) Ambas se originan con apilamientos de secuencia ABCABC...

3.13. El número de coordinación presentado por metales que tienen una estructura de máxima fracción de empaquetamiento es:
a) 6.
b) 8.
c) 10.
d) 12.

3.14. ¿Cuál de las parejas siguientes tiene una fracción de empaquetamiento de 0.74?
a) CCI y CS.
b) CCC y HC.
c) CCC y CCI.
d) CS y HC.

3.15. En una caldilla HC, la relación nº de intersticios octaédricos/nº de átomos es de:
a) 0.5.
b) 1.
c) 1.5.
d) 2.

3.16. Una de las siguientes afirmaciones acerca de una celdilla HC es incorrecta:
a) Tiene seis intersticios octaédricos.
b) Tiene un intersticio tetraédrico por cada átomo.
c) Tiene planos de máxima fracción de empaquetamiento superficial.
d) Tiene seis átomos por celdilla.

3.17. ¿Cuál será la razón *c/a* en una estructura HC para obtener una fracción de empaquetamiento de 0.74?
a) 0.816.
b) 1.632.
c) 2.448.

3.18. En relación a los intersticios de las estructuras cristalinas CCC, CCI y HC:
a) Los octaédricos son siempre mayores que los tetraédricos.
b) Los octaédricos resultan mayores que los tetraédricos solo en las estructuras de máxima fracción de empaquetamiento volumétrico.
c) En la estructura CCI, solo los intersticios tetraédricos presentan una forma no regular.

3.19. Podemos decir que la estructura CCC surge a partir de un apilamiento de planos de máxima fracción de empaquetamiento superficial, de secuencia ABABA...
a) Verdadero.
b) Falso.

3.20. En relación a las estructuras cristalinas metálicas:
a) Los materiales más deformables son aquellos que presentan planos de deslizamiento de menor fracción de empaquetamiento superficial.
b) Los materiales con estructura cristalina HC suelen ser muy deformables.
c) Los materiales con estructura cristalina CCC son más deformables que los de estructura CCI.

3.21. Los planos de deslizamiento {100} de la estructura CCI son planos de máxima fracción de empaquetamiento superficial.
a) Verdadero.
b) Falso.

3.22. Si, en un sistema cúbico, con átomos de un único tipo, la relación entre el radio atómico y el parámetro de red es de $\sqrt{3}/8$, ¿cuál sería el mayor número de átomos por celdilla posible de entre los indicados?
a) 4.
b) 8.
c) 16.

3.23. El volumen de una SSI prácticamente no cambia respecto del volumen del disolvente, pero su masa sí.
a) Verdadero.
b) Falso.

3.24. Para incrementar la solubilidad de dos elementos en estado sólido resultan adecuadas las siguientes características, excepto una:
a) Tamaños atómicos parecidos.
b) La misma estructura cristalina.
c) Dureza similar.
d) Electronegatividad parecida.

3.25. En una solución sólida sustitutiva puede suponerse que, aproximadamente:
a) La densidad de la solución es igual a la del disolvente puro.
b) La masa de la solución es igual a la del disolvente puro.
c) El volumen de la solución es igual al del disolvente puro.
d) Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

3.26. Las soluciones sólidas de sustitución:
a) Conservan la estructura cristalina del elemento con radio atómico mayor.
b) Se ven favorecidas con distintas estructuras electrónicas de los elementos.
c) De tipo ordenadas, se forman en la solidificación durante el enfriamiento lento del sólido.
d) Se forman si, y solo si, la diferencia de tamaño entre los átomos es menor al 15 %.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

3.27. La variación con la temperatura de la solubilidad, x, puede expresarse por:

a) $x - 1 = \frac{R}{\Omega T} \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$

b) $2(x-1) = \frac{RT}{\Omega} \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$

c) $2x - 1 = \frac{R}{\Omega T} \ln\left(\frac{1-x}{x}\right)$

d) Ninguna de las expresiones anteriores es correcta.

3.28. En una solución sólida en la que el disolvente es hierro:

a) Los átomos de H, B o Ni pueden actuar como átomos de soluto intersticiales.

b) Los átomos de Ni pueden actuar como átomos de soluto sustitutivos y los de Cr, como átomos de soluto intersticiales.

c) Los átomos de C o N pueden actuar como átomos de soluto intersticiales y los de Ni, como átomos de soluto sustitutivos.

d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

3.29. El Fe, a temperatura ambiente, presenta una estructura CCI, mientras que, a 1 000 °C, su estructura es CCC. Comparando el material a ambas temperaturas:

a) A 1 000 °C, el Fe puede disolver una mayor cantidad de C debido a que presenta intersticios de mayor tamaño.

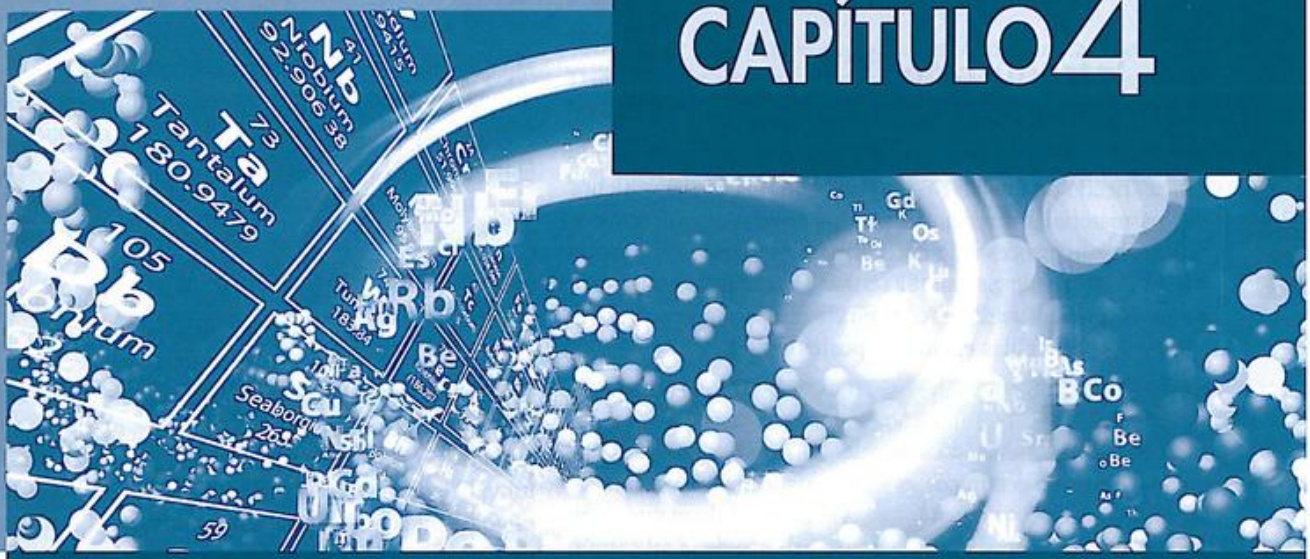
b) A temperatura ambiente, el Fe puede disolver una mayor cantidad de C debido a que presenta una menor fracción de empaquetamiento.

c) El hierro no puede disolver C debido a que ambos elementos tienen un tamaño atómico parecido.

Solución de las preguntas tipo test

3.1. (b); **3.2.** (b); **3.3.** (b); **3.4.** (a); **3.5.** (c); **3.6.** (c); **3.7.** (d); **3.8.** (d); **3.9.** (b); **3.10.** (a); **3.11.** (c); **3.12.** (b); **3.13.** (d); **3.14.** (b); **3.15.** (b); **3.16.** (b); **3.17.** (b); **3.18.** (b); **3.19.** (b); **3.20.** (c); **3.21.** (b); **3.22.** (b); **3.23.** (a); **3.24.** (c); **3.25.** (d); **3.26.** (c); **3.27.** (d); **3.28.** (c); **3.29.** (a).

CAPÍTULO 4



La escala atómica de los materiales cerámicos

CONTENIDO

4.1. Introducción

4.2. Estructuras cristalinas sencillas

4.3. Estructuras cristalinas algo más complejas

4.4. Estructuras cristalinas muy complejas: los silicatos

4.5. Vidrios cerámicos

RECURSOS DIGITALES

Nota 4.1. Geometría del enlace en el diamante

Nota 4.2. Geometría del enlace en el grupo silicato

Nota 4.3. Principales vidrios de sílice

Adenda: Las cerámicas tradicionales

© Ediciones Paraninfo

4.1. Introducción

El término *cerámica* proviene del griego *keramikós*, que significa «hecho de arcilla». Y, aunque, como la arcilla, muchos de los materiales tradicionalmente considerados cerámicos requieren un proceso de *cocción* para alcanzar sus propiedades características, bajo el término *cerámico* se engloban hoy materiales muy dispares que no requieren tal proceso, ni incluyen a las arcillas en su composición.

La gran variedad de los materiales cerámicos no solo se refleja en su modo de fabricación, sino también en su diversidad de composición y en la muy variada naturaleza de su enlace. Entre los cerámicos, pueden existir materiales con enlace puramente covalente (como es el caso del diamante), con enlace marcadamente iónico (como es el caso de la sal común o cloruro sódico), con una gradación entre iónico y covalente (como es el caso del arseniuro de galio) e incluso con ambos a la vez (como es el caso de muchos silicatos, ejemplos típicos de enlace mixto).

Pero existe otra razón que también es origen de diversidad. Al igual que los materiales metálicos, los materiales cerámicos pueden ser cristalinos o amorfos, sin embargo, la tendencia hacia las configuraciones no cristalinas es mucho mayor en algunos cerámicos, como, por ejemplo, en los vidrios de ventana.

Desde el punto de vista químico, puede decirse que los materiales cerámicos resultan de la combinación de elementos metálicos y no metálicos o exclusivamente de elementos no metálicos. La valencia y la mayor o menor proximidad en la tabla periódica de los elementos implicados condicionará fuertemente la naturaleza del enlace y esta, a su vez, el modo en el que habrán de disponerse los átomos constituyentes. Por ejemplo, si el enlace es covalente, la valencia de un átomo condiciona el número de enlaces que puede establecer con sus átomos vecinos, es decir, condiciona el número de coordinación de dicho átomo. En el diamante, el carbono, que tiene valencia 4, ha de tener necesariamente cuatro átomos vecinos con los que quedará unido covalentemente. La direccionalidad de dichos enlaces determina el patrón y geometría del ordenamiento cristalino.

En los materiales cerámicos con enlace iónico (**cerámicos iónicos**, en lo sucesivo), también la valencia resulta una cuestión crucial al determinar la proporción de los distintos iones intervinientes. En el caso del cloruro sódico (NaCl), ya se ha visto en el Capítulo 2 que esta fórmula debía entenderse como una *proporción*: un ion Na^+ por cada ion Cl^-. Esto impone una seria restricción al modo en el que pueden organizarse los diferentes iones en el cristal de sal. Sea cual sea esta disposición, debe asegurar la electroneutralidad, esto es, la carga positiva debe igualar a la carga negativa. Esta consideración no implica necesariamente que el número de una y otra especie haya de ser igual. Así sucede en un cristal de NaCl, pero en el caso del cloruro magnésico ($MgCl_2$), por ejemplo, dado que cada ion Mg^{2+} aporta dos cargas positivas y cada ion Cl^-, solo una negativa, la neutralidad global del cristal exige —como ya indica la fórmula del compuesto— que el número de iones Cl^- ha de ser el doble que el de iones de Mg^{2+}.

Aun siendo la electroneutralidad un factor muy determinante, por sí sola no es suficiente para decidir qué patrón de ordenamiento seguirán los átomos de un cristal iónico. De entre todas las configuraciones posibles que garantizan la neutralidad, el cristal iónico elige, al igual que sucedía en los metales, aquella más estable, es decir, aquella disposición de iones positivos y negativos que maximizan la atracción electrostática y reducen al mínimo la repulsión. Esto se logra cuando los iones de un signo tienen iones del signo opuesto como vecinos inmediatos. Es fácil entender, entonces, que la estructura más estable será la que tiene el mayor número de vecinos inmediatos de signo contrario, es decir, el mayor número de coordinación. Así pues, el problema es, en este sentido, bastante similar al que se presentaba con las estructuras metálicas. En uno y otro caso, la estructura más estable es aquella que consigue un empaquetamiento atómico más eficiente (no podía ser de otro modo, puesto que tanto el enlace metálico como el iónico son no direccionales, si bien, en el caso de los metales, la naturaleza algo covalente de su enlace hace posible la existencia de estructuras distintas a las de máxima fracción de empaquetamiento volumétrico). La diferencia con el caso metálico estriba en que, en el caso iónico, además, el empaquetamiento elegido debe preservar la neutralidad.

Además, deberá ocurrir que la coordinación resultante sea estable, para lo cual deberá existir un «contacto real» entre los iones de distinto signo (Figura 4.1). Esto, así como la eficacia en el empaquetamiento, dependerá lógicamente de la diferencia de tamaños de los iones implicados, lo que se expresa frecuentemente a través de la denominada **relación de radios**. Si A y B son los dos iones constituyentes de una estructura iónica y B es el ion de mayor tamaño, entonces la relación de radios se define como el cociente r_A/r_B, siendo r_A y r_B los respectivos radios iónicos de ambas especies. Lo importante de esta magnitud es que su valor determina automáticamente el número de coordinación del ion A.

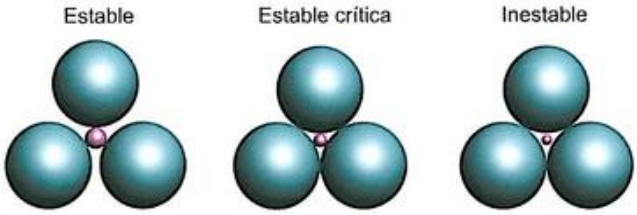
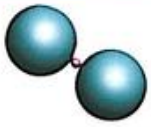
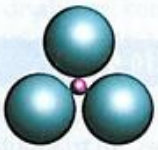
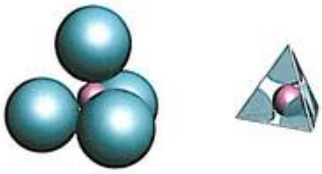
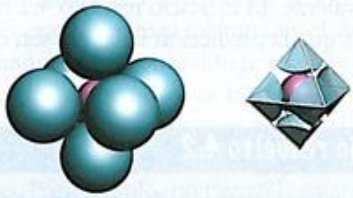
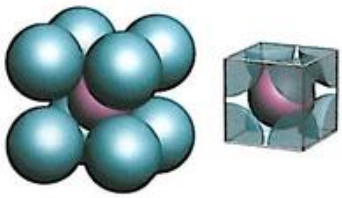
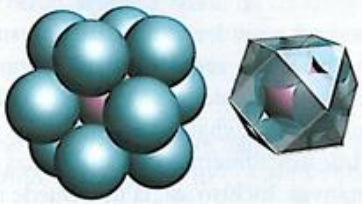


Figura 4.1. Las estructuras iónicas estables son aquellas en las que un ion está en contacto con el mayor número de iones del signo contrario. En la imagen, se muestran tres situaciones diferentes, ordenadas de izquierda a derecha con estabilidad decreciente. La gran proximidad de iones del mismo signo genera una fuerte repulsión que desestabiliza la estructura (normalmente, los iones de mayor tamaño son los *aniones*; es un criterio que seguiremos en todas las figuras).

La Tabla 4.1 muestra la dependencia entre la relación de radios y el número de coordinación en las estructuras cerámicas iónicas (cuanto menor es la relación de radios, menor resulta el número de coordinación). Se muestra asimismo la figura geométrica (el llamado **poliedro de coordinación**) que conforman los centros de los iones contiguos a uno dado. Dado que, en general, los cationes suelen ser de menor tamaño que los aniones, normalmente nos referiremos a la *coordinación del catión*, esto es, cuántos aniones rodean a un catión considerado y de qué manera se disponen en torno a él.

Tabla 4.1. Número, tipo y poliedro de coordinación en función de la relación de radios. El límite inferior de cada intervalo se calcula suponiendo que hay contactos *A-B* y *B-B* (siendo *B* el átomo de mayor tamaño). El límite superior es equivalente al límite inferior del intervalo correspondiente al siguiente número de coordinación.

Relación de radios $x = r_A/r_B$	Número de coordinación (Z)	Tipo de coordinación	Poliedro de coordinación
$0 < x < 0.155$	2	Lineal	
$0.155 \leq x < 0.225$	3	Triangular	
$0.225 \leq x < 0.414$	4	Tetraédrica	
$0.414 \leq x < 0.732$	6	Octaédrica	
$0.732 \leq x < 1$	8	Cúbica	
$x = 1$	12	Cuboctaédrica	

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(Como puede verse, algunos de los poliedros de coordinación de la Tabla 4.1 coinciden con los tipos de intersticios de las estructuras metálicas).

A un determinado número de coordinación no corresponde un valor concreto de la relación de radios, sino todo un intervalo. Por ejemplo, para el número de coordinación 6, la relación de radios puede variar entre 0.414 (inclusive) y 0.732. Para cualquier valor comprendido en ese rango, la coordinación octaédrica es la que produce la estructura con empaquetamiento más estable (este es el punto clave). Si la relación de radios es inferior a 0.414, la coordinación que logra la mayor estabilidad ya no es la octaédrica, sino la tetraédrica. Lo mismo sucede con el otro límite: cuando la relación de radios es igual o superior a 0.732, la coordinación más eficiente y estable es la cúbica. En el Ejercicio resuelto 4.1, se muestra cómo se obtienen los límites mencionados para las distintas coordinaciones.

Ejercicio resuelto 4.1

Calcule los valores límite de la relación de radios para las coordinaciones: (a) triangular, (b) tetraédrica, (c) octaédrica y (d) cúbica.

Digamos, no obstante, que las predicciones de la Tabla 4.1 no siempre son correctas; ello se debe a una combinación de incertidumbre en la estimación del radio iónico y de la direccionalidad del enlace debida a un posible carácter parcialmente covalente. El Ejercicio resuelto 4.2 muestra dos ejemplos en los que la predicción falla. No son casos asociados.

Ejercicio resuelto 4.2

Calcule el porcentaje de ionicidad del enlace y el tipo de coordinación de los siguientes compuestos: (a) BeS y (b) LiBr.

Datos:

r (Be^{2+}) = 0.031 nm, r (S^{2-}) = 0.184 nm, r (Li^{+}) = 0.060 nm, r (Br^{-}) = 0.195 nm, χ (Be) = 1.57, χ (S) = 2.57, χ (Li) = 0.98 y χ (Br) = 2.96.

Hechas estas consideraciones preliminares, procede ahora describir cuáles y cómo son las estructuras cerámicas. Desgraciadamente, debido a su extraordinario número, no es posible dar una lista exhaustiva de todas las estructuras cerámicas, así que describiremos únicamente las más importantes y representativas. Incluso así, la lista puede resultar demasiado larga, por lo que algunas solo se describirán brevemente.

4.2. Estructuras cristalinas sencillas

Las características que especialmente nos interesa describir son la disposición de los distintos átomos, el número y poliedro de coordinación, el número de iones por celdilla, así como la relación matemática que liga el parámetro de red con los respectivos radios de los iones.

4.2.1. Estructura del cloruro sódico

Debido al fuerte carácter iónico del cloruro sódico (NaCl), para conocer su estructura debe tenerse en cuenta la relación de radios de sus correspondientes iones. Así, sabiendo que los radios de Cl^- y Na^+ son 0.181 y 0.095 nm, respectivamente, la relación de radios resultaría ser de 0.52, lo que, de acuerdo con la Tabla 4.1, predice una coordinación octaédrica (Z = 6). Así pues, cada ion tendrá como vecinos más próximos 6 iones de signo opuesto y el poliedro de coordinación catiónico será un octaedro. La estructura del NaCl, de acuerdo con la predicción anterior, se muestra en la Figura 4.2. La red de Bravais subyacente es una CCC, en la que, en cada punto reticular (nudo), se sitúan un ion Na^+ y un ion Cl^- (es decir, la base asociada a la red espacial CCC resulta ser un ion Na^+ más uno Cl^-). Los iones se encuentran a una distancia igual a la mitad de la longitud de la arista de la celdilla, en posiciones N y N + (0, 0, ½), donde N representa la posición de cualquier nudo. Así pues, los iones Cl^- ocupan los nudos de la red CCC y los iones Na^+ se sitúan en los puntos medios de todas las aristas del cubo unidad y en el cen-

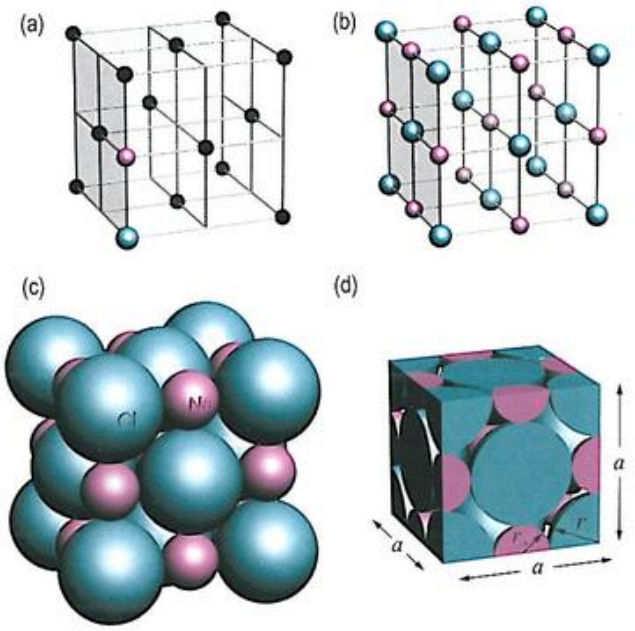


Figura 4.2. Celdilla unidad de la estructura cristalina del NaCl: (a) red espacial CCC y base de átomos, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas.

tro del mismo. Pero, igualmente, las posiciones de aniones y cationes podrían intercambiarse y la estructura cristalina resultante sería idéntica (se estaría realizando sencillamente una traslación del origen de coordenadas).

Dado que los iones están en contacto a lo largo de las direcciones de las aristas del cubo, el parámetro reticular resulta ser:

$$a = 2(r_+ + r_-) \qquad (4.1)$$

Es fácil comprobar que, por cada celdilla unidad, existen cuatro iones Cl^- y otros cuatro iones Na^+ (el número de ambos tiene que ser el mismo para asegurar la electroneutralidad). Los cuatro iones Cl^- resultan del siguiente recuento:

$$\tfrac{1}{8} \times 8 \text{ (en los vértices del cubo)} +$$
$$+ \tfrac{1}{2} \times 6 \text{ (en las caras del cubo)} = 1 + 3 = 4$$

Los cuatro iones Na^+ se obtienen así:

$$\tfrac{1}{4} \times 12 \text{ (en la mitad de las aristas)} +$$
$$+ 1 \times 1 \text{ (en el centro del cubo)} = 3 + 1 = 4$$

El factor ¼ anterior se debe a que cada arista es compartida simultáneamente por cuatro celdillas vecinas.

Una forma alternativa de describir la estructura del NaCl es diciendo que los aniones se ubican en posiciones propias de una red CCC y los cationes se sitúan en los intersticios octaédricos de dicha estructura. Esta descripción resulta equivalente, pero puede inducir al error de pensar que, al igual que sucedía en las estructuras CCC metálicas, los átomos están en contacto a lo largo de las diagonales de las caras del cubo y no a lo largo de las aristas, como sucede realmente. Se trata, simplemente, de una cuestión de tamaños: los cationes no caben en los intersticios octaédricos que dejarían los aniones.

Un punto de vista diferente surge de considerar la estructura resultado del apilamiento de sucesivos planos atómicos, algo similar a lo que se realizó con las estructuras metálicas. La Figura 4.3 muestra cómo la estructura del NaCl resulta del apilamiento de planos de aniones Cl^-, entre los que se intercalan capas de cationes Na^+, que ocupan los intersticios octaédricos que dejan los planos aniónicos.

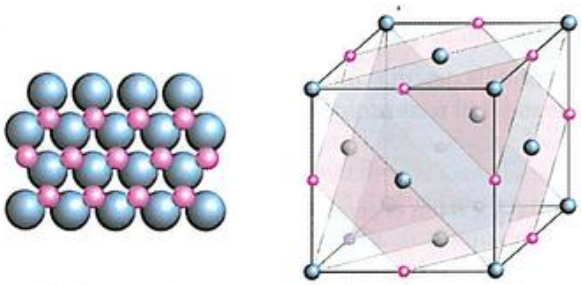


Figura 4.3. Apilamiento alternado de planos compactos de aniones Cl^- con planos de cationes Na^+, lo que da lugar a la estructura cristalina del NaCl.

Además del cloruro sódico, muchos otros compuestos cristalizan según una estructura similar. Es factible que los iones Na^+ sean sustituidos por iones derivados de otros metales que tengan la misma estructura electrónica que el sodio, (gas inerte) + 1. Los metales litio, potasio y rubidio pueden perder su electrón exterior, lo que da lugar a iones cargados positivamente, que pueden desempeñar la misma función que los iones Na^+. De la misma forma, el papel que desempeñan los iones cloruro puede ser realizado por otros iones que tengan una única carga negativa, como es el caso de los iones fluoruro, bromuro y yoduro. Así, empleando distintas parejas de componentes, se forman no menos de veinte compuestos que poseen la misma estructura que la sal común (si bien sus relaciones de radio no serán idénticas a la del NaCl, tan solo deberán estar comprendidas en el mismo intervalo de coordinación octaédrica). Pero también pueden formarse estructuras de este tipo, empleando iones divalentes (esto es, con dos cargas), como el ion óxido (O^{2-}), siempre que los iones positivos sean también divalentes, como Mg^{2+}, Ca^{2+}, etc. Son ejemplos muy característicos el MgO (óxido de magnesio), el CaO (óxido de calcio), el SrO (óxido de estroncio), el FeO (óxido de hierro (II) u óxido ferroso) y el MnO (óxido de manganeso), entre otros.

No obstante, esta variabilidad tiene un límite: el que impone la relación de radios, como ya se ha visto. El ion metálico no debe ser demasiado grande si ha de formar parte de un conjunto en el que se halle rodeado de seis iones cargados negativamente. Por ejemplo, el ion de cesio (Cs^+) es demasiado grande para que una estructura del tipo cloruro sódico resulte estable.

En todas las combinaciones citadas que sí son posibles, el modelo iónico es exactamente el mismo que el del cloruro sódico, pero la distancia entre iones difiere en cada sustancia porque la relación de radios no es la misma. Por lo tanto, las fuerzas electrostáticas que mantienen unido al conjunto también son distintas. Y todo ello se traduce en un comportamiento específico. Por ejemplo, no tienen la misma dureza y, si bien todos funden a temperaturas relativamente altas, estas son distintas entre sí.

Ejercicio resuelto 4.3

Para la estructura cristalina del NaCl, calcule:

a) La densidad teórica.

b) La concentración atómica lineal de (i) iones sodio y (ii) iones cloruro, expresada en iones por nanómetro, a lo largo de las direcciones ⟨110⟩.

Datos:

r (Na^+) = 0.095 nm, r (Cl^-) = 0.181 nm, M(Na) = 22.99 g/mol, M(Cl) = 35.45 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

4.2.2. Estructura del cloruro de cesio

La estructura del CsCl es un ejemplo de estructura iónica con número de coordinación 8 ya que la relación de radios resulta ser de 0.92 ($r(Cl^-)/r(Cs^+)$ = 0.169 nm/0.181 nm). Esta estructura se muestra en la Figura 4.4.

La red de Bravais es, en este caso, una red cúbica simple (CS), en la que a cada nudo (N) le corresponde un ion Cl^- en posición N y un ion Cs^+ en posición N + (½, ½, ½). Es decir, los aniones de Cl^- se sitúan en los vértices del cubo y un catión Cs^+ en el centro del mismo (o justo al revés, como resultaría de una traslación del origen de coordenadas).

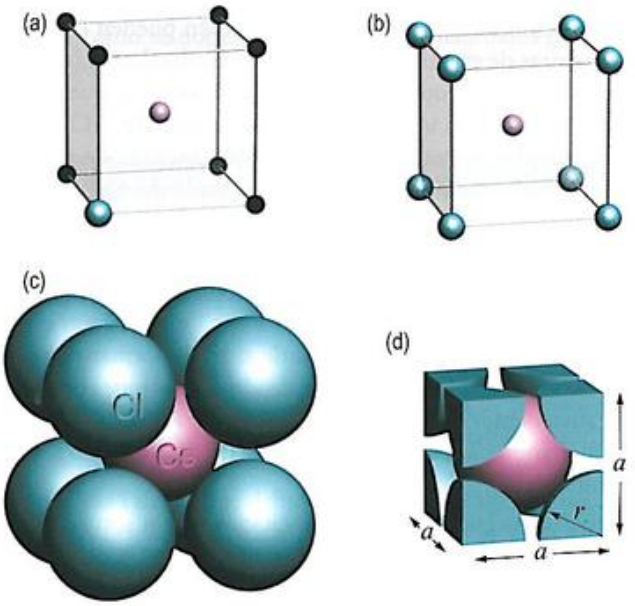


Figura 4.4. Celdilla unidad de la estructura cristalina del CsCl: (a) red espacial CS y base de átomos, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas.

Hay un solo ion cloro ($\frac{1}{8} \times 8$, en los vértices del cubo) y un solo ion cesio (en el centro del cubo) por cada celdilla.

Los iones están en contacto a lo largo de la diagonal principal del cubo, por lo que el parámetro reticular puede calcularse a partir de:

$$a\sqrt{3} = 2(r_+ + r_-) \quad \Rightarrow \quad \boxed{a = \frac{2}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)} \qquad (4.2)$$

Otros compuestos que cristalizan siguiendo esta estructura son el CsBr (bromuro de cesio), el TlCl (cloruro de talio) y el TlBr (bromuro de talio), entre otros, cada uno con su relación de radios particular.

4.2.3. Estructura del sulfuro de cinc

La estructura del ZnS puede conocerse a partir de su relación de radios (0.074 nm/0.184 nm = 0.40), de donde se deduce que la coordinación habrá de ser tetraédrica ($Z = 4$). Una de sus variedades, el ZnS cúbico (conocido también como **variedad esfalerita** de la blenda de cinc) se obtiene a partir de una red CCC, donde los iones de azufre ocupan los nudos de la red, N, y los iones cinc ocupan posiciones N + (¼, ¼, ¼). La Figura 4.5 muestra la disposición de los átomos dentro de la celdilla.

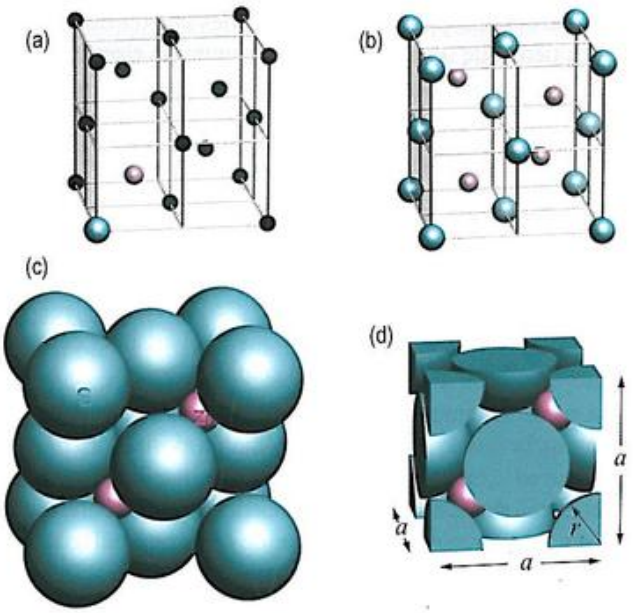


Figura 4.5. Celdilla unidad de la estructura cristalina del ZnS (esfalerita): (a) red espacial y base de átomos, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas.

Una forma más gráfica de describir la ubicación de los átomos dentro de la celdilla es la siguiente. Supóngase una red CCC en la que se sitúe un ion sulfuro en todos sus nudos y, además, el cubo esté dividido en ocho porciones cúbicas, tal como muestra la Figura 4.6. Pues bien, los iones Zn^{2+} se sitúan en los centros de la mitad de dichos cubitos de manera alternada, es decir, de modo que no existan dos cubitos con una cara común, que tengan en su interior un ion de Zn^{2+}.

La celdilla descrita contiene cuatro iones Zn^{2+} y otros cuatro iones $S^=$. El recuento para el anión $S^=$ es el siguiente:

$$\tfrac{1}{8} \times 8 \text{ (en los vértices)} +$$
$$+ \tfrac{1}{2} \times 6 \text{ (en el centro de las caras)} = 1 + 3 = 4$$

Para el Zn^{2+}, el recuento es aún más fácil puesto que solo cuatro de los ochos cubitos en los que se ha dividido la celdilla alojaban un catión en su interior, el número de cationes Zn^{2+} por celdilla será igual a 4.

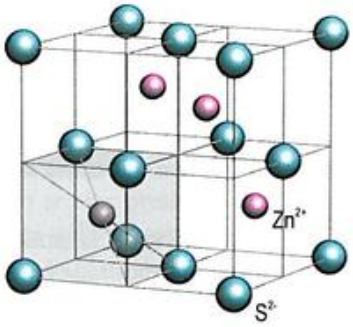


Figura 4.6. Cubo dividido en ocho cubitos elementales (uno de ellos resaltado), con indicación de la situación de los iones de azufre y cinc.

Y una última consideración: los átomos no están en contacto mutuo a lo largo de la diagonal de una cara, como sucedía en las estructuras CCC de los metales. El contacto se produce entre un catión Zn^{2+} y los aniones que lo rodean. Como puede apreciarse en la Figura 4.7, la distancia entre los centros de los iones es de $(\sqrt{3}a)/4$ en la dirección de la diagonal principal del cubo y es igual a la suma de los radios iónicos. Por tanto:

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = (r_+ + r_-) \Rightarrow \boxed{a = \frac{4}{\sqrt{3}}(r_+ + r_-)} \qquad (4.3)$$

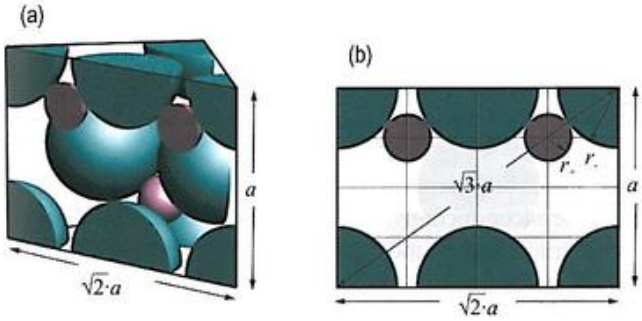


Figura 4.7. (a) Corte de la celdilla unidad del ZnS a través del plano (110). (b) Esquema del mismo plano: a lo largo de la diagonal principal del cubo, hay espacio para la sucesión de iones que se muestra, pero solo los iones de color intenso están presentes.

Son muchos los compuestos que cristalizan siguiendo la misma estructura del sulfuro de cinc cúbico, entre ellos pueden citarse algunos *semiconductores* como el GaAs (arseniuro de galio), el InP (fosfuro de indio) o el CdTe (telururo de cadmio); algunos *carburos*, como el TiC (carburo de titanio) o el TaC (carburo de tántalo); algunos *nitruros*, como el TiN (nitruro de titanio) o el ZrN (nitruro de circonio), y algunos *hidruros*, como el TiH (hidruro de titanio).

No todos los materiales citados tienen enlace iónico. La componente covalente en algunos de ellos es bastante importante y ello explica por qué a veces se incumple la coordinación predicha a partir de la Tabla 4.1. (La situación ya se estudió en el Ejercicio resuelto 4.2). Cuando el carácter covalente del enlace es significativo, la coordinación tetraédrica obedece no a la consideración de empaquetamiento atómico más eficiente, sino a la direccionalidad de los denominados *orbitales híbridos* sp^3, que, curiosamente, también exigen una geometría de coordinación tetraédrica.

Volviendo al caso del ZnS, resulta interesante destacar que, obedeciendo a su coordinación tetraédrica, es posible encontrar una nueva estructura (la **variedad wurtzita**), donde los iones $S^{=}$ se sitúan en las posiciones propias de una red HC, mientras que los iones Zn^{2+} ocupan la mitad de los intersticios tetraédricos de dicha estructura, lo que provoca que los iones de azufre no se toquen entre sí. (Tenga presente, pues, que el ZnS puede adoptar dos patrones cristalinos distintos, conocidos como *variedades*).

La Figura 4.8 muestra la disposición de los átomos dentro de la celdilla hexagonal. La estructura también puede describirse como originada a partir de una red espacial hexagonal simple con una base de cuatro átomos: dos de $S^{=}$, en posiciones N y N + $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$, y dos de Z^{2+}, en posiciones N + $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6})$, y N + $(0, 0, \frac{2}{3})$.

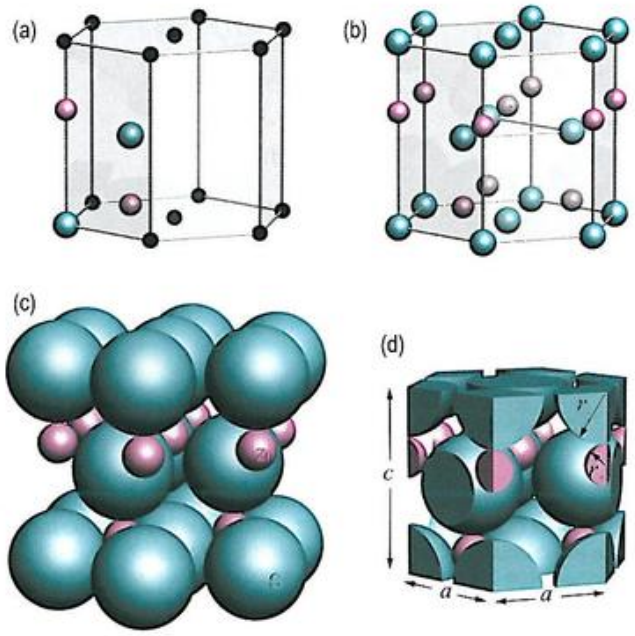


Figura 4.8. Celdilla unidad de la estructura cristalina del ZnS (variedad wurtzita): (a) red espacial HS y base de átomos, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas (no se han representado los casquetes esféricos de los átomos de celdillas adyacentes que en realidad estarían dentro del prisma hexagonal de la celdilla considerada).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

4.2.4. La estructura del diamante

No es posible en este caso, donde el tipo de enlace presente es covalente y los átomos son de un solo elemento, acudir a las consideraciones realizadas con anterioridad para definir su estructura. Como se ha indicado anteriormente, la valencia del C y la direccionalidad del enlace (véase la Nota 4.1) determinan la estructura resultante. La red espacial del diamante es CCC. Cada nudo de la red lleva asociado dos átomos de carbono en las posiciones propias de los nudos CCC, N, y en posiciones N + (¼, ¼, ¼), como se muestra en la Figura 4.9. Así pues, la estructura es similar a la de la blenda de cinc *(esfalerita)*, salvo por la importante diferencia de que, en el diamante, todos los átomos son idénticos. Como en aquel caso, la celdilla unidad contiene ocho átomos.

Los átomos de carbono se unen entre sí mediante enlaces covalentes puros. Como exige la valencia 4 de carbono, cada átomo de se rodea de 4 vecinos, esto es, la coordinación de la estructura es tetraédrica.

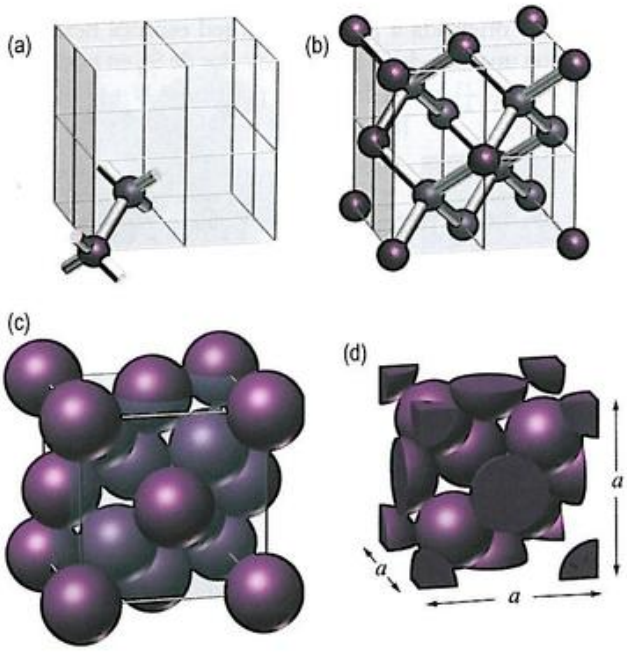


Figura 4.9. Celdilla unidad de la estructura cristalina del diamante: (a) red espacial CCC y base de átomos, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas.

Para estimar el parámetro de red de la celdilla unidad a partir del radio atómico, advirtamos que, tal como sucedía con la celdilla del ZnS, los átomos no están en contacto a lo largo de la diagonal de las caras, sino a lo largo de la diagonal principal del cubo: el átomo de un vértice, en posición (0, 0, 0), *toca* a un átomo interior, en posición (¼, ¼, ¼). Tal como se deduce de la Figura 4.10a, la distancia entre los centros de ambos átomos es una cuarta parte de la diagonal de la celdilla: $(\sqrt{3}a)/4$, pero también $2r$ (siendo r el radio covalente), por lo que:

$$\frac{\sqrt{3}}{4}a = 2r \quad \Rightarrow \quad a = \frac{8r}{\sqrt{3}} \qquad (4.4)$$

Esto es, la diagonal del cubo $(\sqrt{3}a)$ mide 8 veces el radio. Esta diagonal, que aparece mostrada en la Figura 4.10b, solo contiene el equivalente de 2 diámetros atómicos (de los 4 que podría albergar), por lo que el espacio correspondiente a dos diámetros atómicos está desocupado. Esto significa que la estructura del diamante tiene un empaquetamiento menos compacto que la estructura CCC de los metales. La fracción de empaquetamiento volumétrico de la estructura es de solo 0.34 (un 46 % de la fracción de empaquetamiento de las estructuras compactas de los metales).

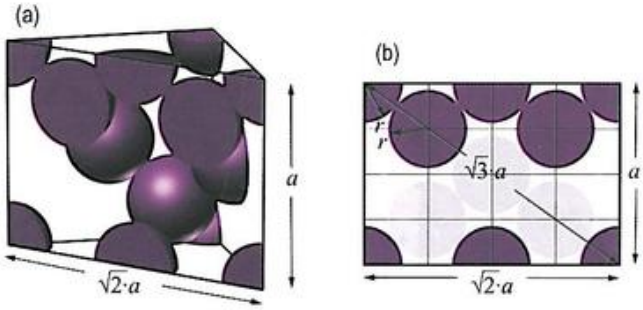


Figura 4.10. (a) Corte de la celdilla del diamante a través del plano (110). (b) Esquema del mismo plano que muestra la distribución atómica a lo largo de la diagonal principal del diamante. Las esferas con mayor transparencia corresponden a espacios no ocupados (para mayor claridad, los átomos se han representado como esferas tangentes y no solapadas, como es habitual en los átomos enlazados covalentemente).

Además del carbono, el silicio, el germanio (dos importantes semiconductores) y el estaño también cristalizan según esta estructura. Digamos, por último, que, además de la estructura del diamante, el carbono posee otras formas alotrópicas de cristalización. La más conocida de todas, el grafito, ha sido tradicionalmente considerado como un cerámico, principalmente por sus propiedades refractarias (su punto de fusión supera los 2 000 °C). Se estudiarán, sin embargo, el grafito y el resto de formas alotrópicas del carbono en el Capítulo 5, dedicado al estudio de los materiales moleculares.

Ejercicio resuelto 4.4

Para la estructura cristalina del diamante, determine:

a) La densidad teórica (en g/cm³) sabiendo que la distancia C — C es de 0.154 nm.

b) La concentración atómica superficial (en átomos/nm²) del plano (111).

Dato: M(C) = 12.01 g/mol.

4.3. Estructuras cristalinas algo más complejas

Abordaremos ahora el estudio de aquellas estructuras iónicas que no contienen el mismo número de cationes que de aniones, aun cuando se siga preservando la electroneutralidad. La complejidad es todavía mayor cuando intervienen más de dos especies iónicas.

4.3.1. La estructura de la fluorita

Para este cerámico iónico, la relación de radios $r(Ca^{2+})/r(F^-)$ resulta ser de 0.099 nm/0.133 nm = 0.744, por lo que el número de coordinación es $Z = 8$ y la coordinación del catión es cúbica. La estructura de la fluorita (CaF_2) así definida se muestra en la Figura 4.11. Esta estructura se construye sobre una red de Bravais CCC, en la que cada nudo lleva asociado tres iones: uno de Ca^{2+}, en posiciones N, y dos de F^- en posiciones N + (¼, ¼, ¼) y N + (¼, ¾, ¼). Una descripción alternativa sería la siguiente: los iones Ca^{2+} se sitúan en los nudos de una red CCC y los iones F^- ocupan la totalidad de los intersticios tetraédricos, deformando la red y evitando el contacto entre los iones de Ca^{2+}. En cualquiera de los casos, cada celdilla unidad contiene un total de 12 iones (cuatro Ca^{2+} y ocho F^-).

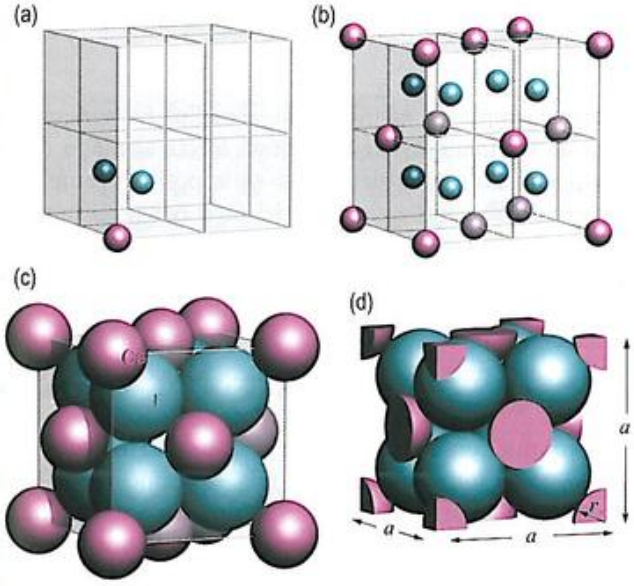


Figura 4.11. Celdilla unidad de la estructura cristalina del CaF_2: (a) red espacial y base atómica, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas.

Debe destacarse que, para estas estructuras más complejas en las que el número de cationes es distinto al de aniones, la coordinación del catión hasta ahora descrita (número y disposición de los aniones que rodean a un catión) resulta distinta a la coordinación del anión (número y disposición de los cationes que rodean a un anión). Como se aprecia en la Figura 4.11, la coordinación catiónica resulta ser 8 (cúbica), mientras que la aniónica es 4 (tetraédrica).

Entre los cerámicos típicos con esta estructura, se encuentran el UO_2 (dióxido de uranio, de suma importancia en la tecnología nuclear), el ThO_2 (dióxido de torio) y el TeO_2 (dióxido de telurio).

4.3.2. La estructura de la perovskita

Un importante grupo de materiales cerámicos, de gran interés electrotécnico, posee la estructura cristalina del $CaTiO_3$, también denominada **perovskita**, que se muestra en la Figura 4.12. Como puede verse, intervienen en la celdilla tres tipos de átomos. La red cristalográfica de esta estructura es CS, con un ion Ca^{2+} en posición N, tres iones $O^{=}$ en posiciones N + (0, ½, ½), N + (½, 0, ½) y N + (½, ½, 0) y un ion Ti^{4+} en posición N + (½, ½, ½). Cada celdilla unidad contiene esos mismos cinco iones[1].

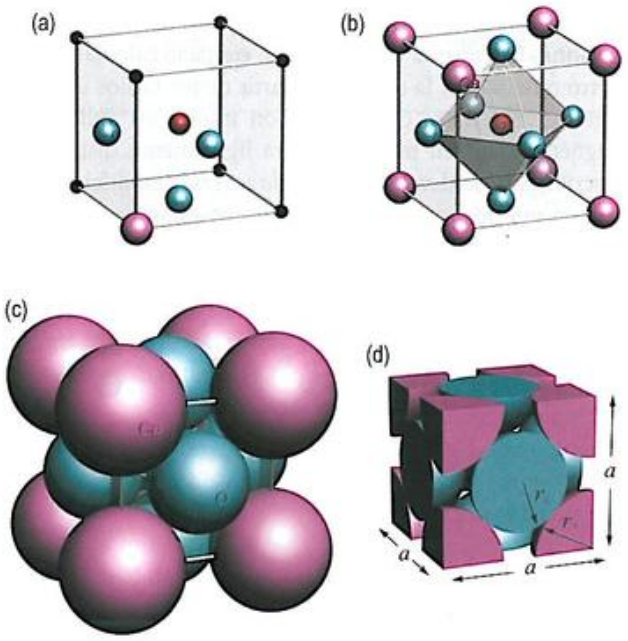


Figura 4.12. Celdilla unidad de la estructura cristalina del $CaTiO_3$: (a) red espacial y base atómica, (b) modelo de alambres, (c) modelo de esferas duras y (d) modelo de esferas truncadas.

[1] En el Apartado 3.2 del Capítulo 19, estudiaremos con más detalle esta estructura y quedará claro que la celdilla no es un cubo perfecto, y que los átomos de los centros de las caras y del centro del cubo se encuentran algo desplazados (todo ello consecuencia de que han de encajarse tres tipos de átomos distintos). Por el momento, es suficiente con la simplificación aquí presentada.

© Ediciones Paraninfo

La coordinación de los cationes Ca^{2+} resulta ser 12 y la del Ti^{4+} es 6, mientras que cada oxígeno se encuentra rodeado por 4 cationes de Ca^{2+} y dos de Ti^{4+}, por lo que la coordinación aniónica es 6.

En el Capítulo 19, veremos que los materiales con este tipo de estructura poseen interesantes propiedades eléctricas, algunas de las cuales son ya explotadas comercialmente (como la *piezoelectricidad* del $BaTiO_3$) y otras son objeto de intensísima investigación (como las propiedades *superconductoras a alta temperatura*).

4.3.3. La estructura de la espinela

La estructura de la espinela típica ($MgAl_2O_4$) se muestra en la Figura 4.13. Esta estructura se construye sobre una red CCC con 14 iones (2 Mg^{2+}, 4 Al^{3+} y 8 O^{2-}) asociados a cada punto de la red. En la celdilla unidad hay 56 iones (8 Mg^{2+}, 16 Al^{3+} y 32 O^{2-}). Entre los materiales que típicamente presentan esta estructura están el $NiAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$. Como se aprecia en la Figura 4.13, los iones Mg^{2+} están ocupando posiciones tetraédricas, es decir, están en coordinación con cuatro oxígenos ($O^{=}$), y los iones Al^{3+} están situados en posiciones octaédricas, es decir, se hallan en coordinación con seis iones $O^{=}$ (resulta un instructivo ejercicio calcular el parámetro reticular de la espinela a partir de los radios iónicos[2]). Algunos materiales cerámicos, con interés en aplicaciones magnéticas, tienen una estructura ligeramente distinta a la descrita, que se denomina *espinela inversa*. La diferencia reside en que los intersticios octaédricos están ocupados por los iones M^{2+} y la mitad de los iones M^{3+}. El resto de los iones M^{3+} se hallan en posiciones tetraédricas. Algunos ejemplos de materiales con esta estructura son: el $FeMgFeO_4$, $FeFe_2O_4$ (Fe_3O_4 o magnetita) y el $FeNiFeO_4$, entre otros.

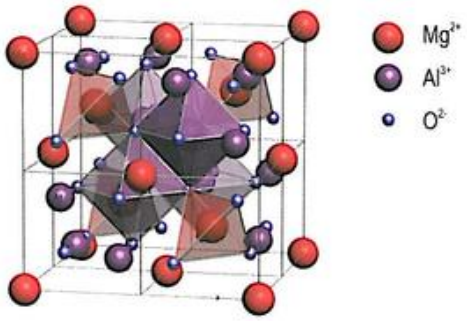


Figura 4.13. Celdilla unidad de la estructura cristalina de la espinela ($MgAl_2O_4$).

[2] Este cálculo puede resultar bastante complejo, sin embargo, puede hacerse con una aproximación en la que alguno de los iones no se considere. Teniendo en cuenta exclusivamente los iones Mg^{2+} y O^{2-}, es posible pensar en un cubo (uno de los ocho en los que puede dividirse la celdilla unidad de la Figura 4.13, por ejemplo el inferior delantero derecho) en el que los iones Mg^{2+} formen un tetraedro con otro ion Mg^{2+} en el centro; a su vez, este ion Mg^{2+} se encuentra rodeado por cuatro iones O^{2-}. La altura del cubito antes mencionado ha de ser el doble que la del tetraedro de los O^{2-}.

La Tabla 4.2 muestra un resumen de algunas de las estructuras cerámicas más típicas.

4.3.4. Soluciones sólidas cerámicas

Las reglas que rigen la formación de soluciones sólidas con elementos metálicos también son aplicables a los compuestos cerámicos. Por ejemplo, en la Figura 4.14, puede verse una solución sólida sustitutiva desordenada de MgO en CaO. En este caso, la disposición de los iones $O^{=}$ no se ve afectada porque la sustitución solo afecta a los cationes Mg^{2+} y Ca^{2+} (divalentes ambos).

Figura 4.14. Representación esquemática de una solución sólida sustitutiva desordenada de MgO en CaO.

Este ejemplo es relativamente sencillo. En general, la carga de los iones en un compuesto afecta al modo de la sustitución. En otras palabras, no sería posible reemplazar indiscriminadamente iones Ca^{2+} del CaO por igual número de iones Al^{3+} al formar una solución sólida de Al_2O_3 en CaO. La mayor valencia del Al^{3+} proporcionaría una carga positiva neta al compuesto, lo que da lugar a una situación altamente inestable. Por tanto, una regla básica adicional para la formación de soluciones sólidas en cerámicos iónicos es la preservación de la neutralidad eléctrica.

Pero ¿qué consecuencias se derivan de este requerimiento? La única forma de mantener la electroneutralidad es haciendo que, por cada dos iones Al^{3+} que se introducen reemplazando sendos iones Ca^{2+}, quede vacante una posición que debería estar ocupada por un catión Ca^{2+} para compensar así el exceso de las dos cargas positivas que introducen los dos iones Al^{3+} (ver Figura 4.15).

Pero ¿es esto posible?, ¿pueden quedar posiciones atómicas desocupadas? La respuesta es sí y, como se verá en el Capítulo 7, este hecho es más frecuente y general de lo que podría pensarse en primera instancia y no solo es propio de las estructuras cerámicas iónicas.

Tabla 4.2. Resumen de las estructuras cerámicas estudiadas, con indicación de sus principales características y algunos ejemplos de materiales que las presentan.

Nombre de la estructura	Fórmula empírica	Red de Bravais	Número de coordinación	Ejemplos
Cloruro sódico	AX	CCC	$Z_A = 6$ $Z_X = 6$	NaCl, FeO, MgO
Cloruro de cesio	AX	CS	$Z_A = 8$ $Z_X = 8$	CsCl
Sulfuro de cinc	Esfalerita AX	CCC	$Z_A = 4$ $Z_X = 4$	ZnS, SiC, GaAs
	Wurtzita AX	HS	$Z_A = 4$ $Z_X = 4$	ZnS
Diamante	X	CCC	$Z = 4$	C, Si, Ge, Sn gris
Fluorita	AX_2	CCC	$Z_A = 8$ $Z_X = 4$	CaF_2, UO_2, ThO_2
Perovskita	ABX_3	CS	$Z_A = 12$ $Z_B = 6$ $Z_X = 6$	$BaTiO_3$ $SrZrO_3$ $SrSnO_3$
Espinela	AB_2X_4	CCC	$Z_A = 4$ $Z_B = 6$ $Z_X = 4$	$MgAl_2O_4$ $ZnFe_2O_4$

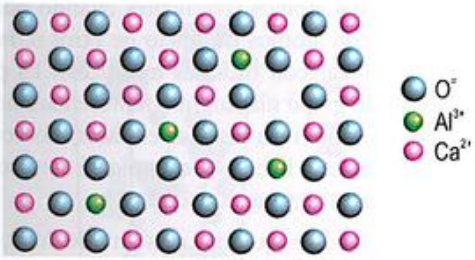


Figura 4.15. Representación esquemática de una solución sólida sustitutiva desordenada de Al_2O_3 en CaO.

Algo parecido al fenómeno descrito le sucede al óxido de hierro FeO. Este óxido tiene una estructura del tipo NaCl, con iones $O^=$, en posición equivalentes a las de Cl^-, y cationes Fe^{2+}, en las posiciones propias de los Na^+. Sucede, sin embargo, que este compuesto rara vez se encuentra en la naturaleza. La especie que más se le parece es un *compuesto no estequiométrico* (es decir, que la proporción entre el número de sus átomos no es un número entero exacto) que tiene por fórmula empírica $Fe_{1-x}O$, con $x \sim 0.05$. ¿A qué se debe esto? El hierro puede actuar tanto con dos cargas positivas como con tres. Cuando el catión Fe^{3+} reemplaza a iones Fe^{2+} en la estructura del FeO, actúa de modo similar a como lo hacía el Al^{3+} en la estructura del CaO: provoca la aparición de posiciones atómicas vacantes que alteran la proporción en el número de átomos, algo que externamente se manifiesta con la pérdida de la estequiometría.

Cuando el material tiene enlace covalente, también es posible la formación de soluciones sólidas. El silicio cristalino, por ejemplo, posee la misma red que el diamante, por lo que cada átomo de Si entabla cuatro enlaces covalentes con sus vecinos inmediatos (tal como se muestra en el esquema bidimensional de la Figura 4.16). ¿Sería posible que un átomo de Ge sustituyera a otro de Si? Los radios atómicos son similares (1.11 Å el Si y 1.22 Å el Ge) y ambos elementos pertenecen al mismo grupo 14 de la Tabla Periódica, por lo que ambos son tetravalentes. Así pues, no hay ningún inconveniente para tal sustitución (salvo la pequeña diferencia de tamaños que originará una leve distorsión de la red). Pero ¿qué sucedería si el candidato a reemplazar los átomos de Si fuese, por ejemplo, el P? El radio atómico del P también es similar, de 0.98 Å, pero, sin embargo, su valencia es 5, y no 4, ya que pertenece al grupo 15 de la Tabla Periódica. ¿Sería posible entonces su incorporación a la estructura? La respuesta es afirmativa y también lo sería si, en lugar del P, se

© Ediciones Paraninfo

tratara de Al (con radio de 1.43 Å y perteneciente al grupo 13). No obstante, dichas sustituciones no serán inocuas (Figura 4.16) porque la diferente valencia de los inquilinos traerá consigo importantes repercusiones. El hombre ha sabido sacar partido a ello y, aunque se tratarán con profundidad estos aspectos en el Capítulo 18, se adelanta aquí que nuestra actual tecnología microelectrónica se basa, precisamente, en estas sutilezas.

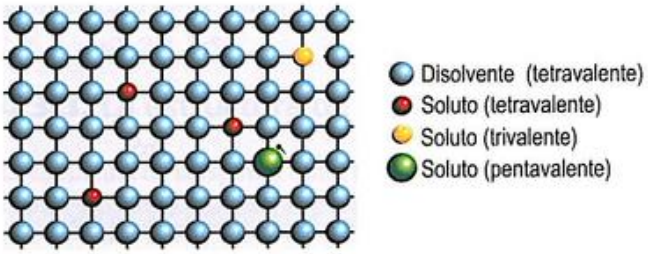


Figura 4.16. Representación bidimensional de una solución sólida de sustitución en un cristal tetravalente con enlace covalente. Los átomos de color azul representan al anfitrión (disolvente). Los átomos rojos representan átomos de soluto tetravalente. El átomo de color amarillo, trivalente, deja necesariamente un enlace sin satisfacer. Por último, para el átomo verde, pentavalente, la situación es que solo cuatro de sus cinco electrones de valencia pueden formar enlace con los átomos vecinos, por lo que el quinto se queda «soltero».

4.4. Estructuras cristalinas muy complejas: los silicatos

El silicio pertenece al mismo grupo de la Tabla Periódica que el carbono, lo que significa que tiene una estructura electrónica exterior idéntica. Como el carbono, el silicio también puede formar una amplísima variedad de compuestos y puede adoptar la estructura cristalina del diamante. Sin embargo, un átomo de silicio es más estable cuando está rodeado por átomos de oxígeno que cuando se halla unido a otros cuatro átomos de Si[3]. El silicio se halla presente en gran número de minerales y, en casi todos ellos, el átomo de silicio se rodea tetraédricamente por cuatro átomos de oxígeno formando el denominado **grupo silicato**, que responde a la fórmula $(SiO_4)^{4-}$, (Figura 4.17). Uno de estos minerales es la *sílice* (o dióxido de silicio, SiO_2, el principal componente de la arena). A diferencia del CO_2 (dióxido de carbono) que, en condiciones normales, es un gas formado por moléculas, la sílice es un sólido reticular. La razón de ello es que el carbono no puede formar con el oxígeno el grupo tetraédrico pues el átomo de carbono es tan pequeño que los átomos de oxígeno quedarían tan próximos entre sí que sus nubes electrónicas se repelerían. Sin embargo, para el silicio, el grupo tetraédrico es una unidad estructural muy estable.

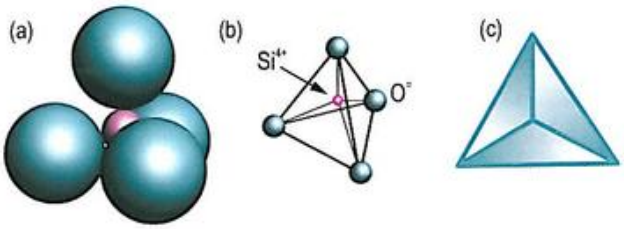


Figura 4.17. Grupo silicato: (a) modelo de esferas duras, (b) modelo de alambres y (c) representación esquemática habitual.

La unión entre el átomo de silicio y los cuatro átomos de oxígeno puede entenderse tanto si se supone un enlace de naturaleza covalente como si se supone uno iónico (Nota 4.2). De hecho, como se demuestra en la Nota 4.2, el enlace Si–O tiene aproximadamente un carácter 50 % iónico y 50 % covalente. Desde un punto de vista iónico, podemos imaginarnos la unidad tetraédrica básica formada por un ion Si^{4+} rodeado de cuatro iones O^{-}; resultando una carga neta de 4-. El átomo de Si central alcanza la configuración de gas noble desprendiéndose de los cuatro electrones que le sobran y convirtiéndose en Si^{4+}. Dichos electrones serán adquiridos por los cuatro átomos de oxígeno que lo rodean (que pasarán a ser O^{-}). No obstante, cada uno de esos iones de oxígeno necesitaría para completar su octeto adquirir otro electrón adicional entablando enlaces con otros átomos (covalentes cuando estos enlaces se establecen con átomos de silicio de otros tetraedros o iónicos si tienen lugar con cationes metálicos). Es por ello, que el denominado *grupo silicato*, que representaremos como $(SiO_4)^{4-}$, no tiene existencia aislada, es decir, no constituye una molécula, como sí lo hace, por ejemplo, el metano (CH_4), que posee idéntica estructura tetraédrica.

La gran diversidad geoquímica existente se debe, en buena medida, al hecho de que estos grupos tetraédricos se unen entre sí originando un gran número de formas. La complejidad que llegan a alcanzar estas estructuras cristalinas es tal que la estrategia de describirlas mediante una celdilla unidad es poco práctica (la celdilla unidad puede contener demasiados átomos). En su lugar, es preferible estudiar cómo se disponen internamente los grupos tetraédricos pues esta disposición determina, en buena medida, muchas de las propiedades macroscópicas que presentan estos materiales. No debe perderse de vista, no obstante, que la mayoría de estas estructuras son cristalinas y que pueden ser, por tanto, representadas por celdillas unidad. El no hacerlo así responde, como ya se ha dicho, a un criterio puramente práctico. A continuación, se describen las diversas configuraciones formadas por los grupos silicatos al unirse.

[3] Simplificando mucho, el solapamiento de las nubes electrónicas de cuatro átomos de carbono es más eficiente que el que se consigue con cuatro átomos de Si, debido fundamentalmente al mayor tamaño de este, lo que ocasiona que la carga positiva del núcleo quede más alejada y más apantallada. La situación mejora cuando un átomo de Si se ve rodeado por cuatro átomos de oxígeno.

4.4.1. Silicatos en isla

Algunos minerales contienen grupos silicatos individuales (que no comparten ningún vértice), junto con los iones metálicos necesarios para compensar exactamente las cargas eléctricas. Por ejemplo, si el ion metálico es el magnesio (Mg^{2+}), el mineral contendrá el doble de iones de magnesio que de aniones silicato, con lo que la estructura será eléctricamente neutra. En cambio, si el catión es el circonio, como este contiene cuatro cargas positivas, existirá igual número de iones Zr^{4+} que de grupos silicatos. Los materiales en los que grupos silicatos independientes se mantienen unidos entre sí mediante puentes iónicos se denominan **silicatos en isla**, pero también se los conoce con el nombre de **nesosilicatos** (Figura 4.18).

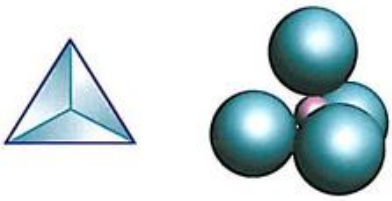


Figura 4.18. Unidad estructural de un silicato en isla. El material está formado por muchas de estas unidades unidas entre sí por puentes iónicos.

El ejemplo citado, en el que intervenía el magnesio, corresponde a la *forsterita*, $Mg_2(SiO_4)$, que posee dos iones Mg^{2+} asociados con cada tetraedro y dispuestos de tal manera que cada ion Mg^{2+} tiene seis oxígenos como vecinos más próximos (Figura 4.19).

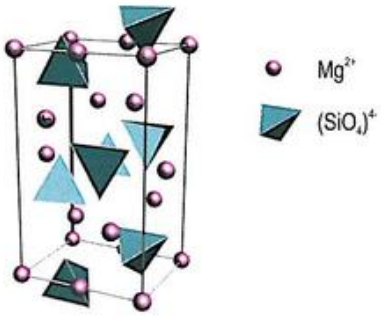


Figura 4.19. Celdilla unidad del silicato en isla denominado *forsterita*. Puede comprobarse la extraordinaria complejidad de esta celdilla. Los tetraedros de color azul representan los grupos $(SiO_4)^{4-}$.

Ejercicio resuelto 4.5

Calcule la densidad teórica (en g/cm³) de la forsterita sabiendo que los parámetros de red de su celdilla ortorrómbica son a = 4.77 Å, b = 10.28 Å y c = 6.00 Å.

Datos: M(Si) = 28.09 g/mol, M(O)= 16.00 g/mol y M(Mg)= 24.31 g/mol.

Las *olivinas* son soluciones sólidas sustitutivas de la forsterita en las que iones Fe^{2+} reemplazan a iones Mg^{2+}. El otro ejemplo citado, en el que el catión interviniente era el Zr^{4+}, es el mineral *circón*, $Zr(SiO_4)$. Perteneciente también a este grupo de silicatos, está la *andalucita*, que es una de las especies polimórficas del compuesto Al_2SiO_5 y uno de los silicatos de aluminio más abundantes. Pero quizá el grupo de silicatos en isla más importante lo constituyan los *granates*, que contienen varios tipos de iones metálicos y que responden a la fórmula general $M_3M'_2(SiO_4)_3$, donde $M = Ca^{2+}$, Mg^{2+} o Fe^{2+} y $M' = Al^{3+}$, Cr^{3+} o Fe^{3+}. Las *olivinas*, los *granates* y el *circón* son las estructuras que poseen la mayor fracción de empaquetamiento volumétrico de todos los silicatos existentes. Consecuencia de ello es la elevada densidad, dureza, índice de refracción y estabilidad térmica que exhiben estos minerales.

4.4.2. Silicatos en doble isla

Los tetraedros silicatos no solo se unen entre sí mediante puentes iónicos, también pueden hacerlo compartiendo un átomo de oxígeno de uno de sus vértices. Los tetraedros poseen entonces un vértice en común, con lo que constituyen el anión $(Si_2O_7)^{6-}$. Tal como sucedía con el ion $(SiO_4)^{4-}$, el ion $(Si_2O_7)^{6-}$ se combina con iones metálicos que compensen su carga negativa. El grupo de silicatos así formados se denomina **silicatos en doble isla** o **sorosilicatos** (Figura 4.20).

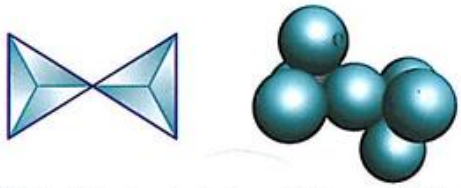


Figura 4.20. Unidad estructural de un silicato en doble isla. El material está formado por muchas de estas unidades enlazadas entre sí por puentes iónicos.

La *akermanita*, $Ca_2Mg(Si_2O_7)$, es un mineral que se forma con dos iones Ca^{2+} y uno de Mg^{2+} enlazados a cada unidad de $(Si_2O_7)^{6-}$. Otros ejemplos son el *barisilicato*, de fórmula $MnPb_8(Si_2O_7)_3$, y la *thortveitita* $(Sc,Y)_2(Si_2O_7)$ (Figura 4.21).

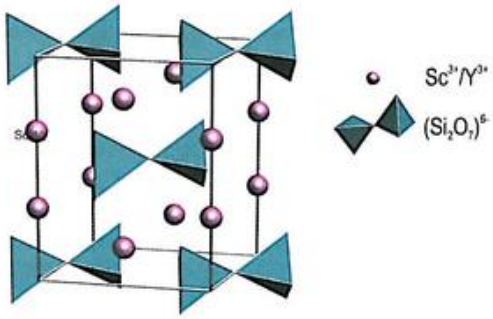


Figura 4.21. Celdilla unidad del silicato *thortveitita*. Los tetraedros de color azul, agrupados de dos en dos, representan los grupos $(Si_2O_7)^{6-}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

4.4.3. Silicatos en anillo

Cuando son dos los átomos de oxígeno de cada tetraedro compartidos por los vecinos, pueden generarse estructuras en anillo, como se muestran en la Figura 4.22.

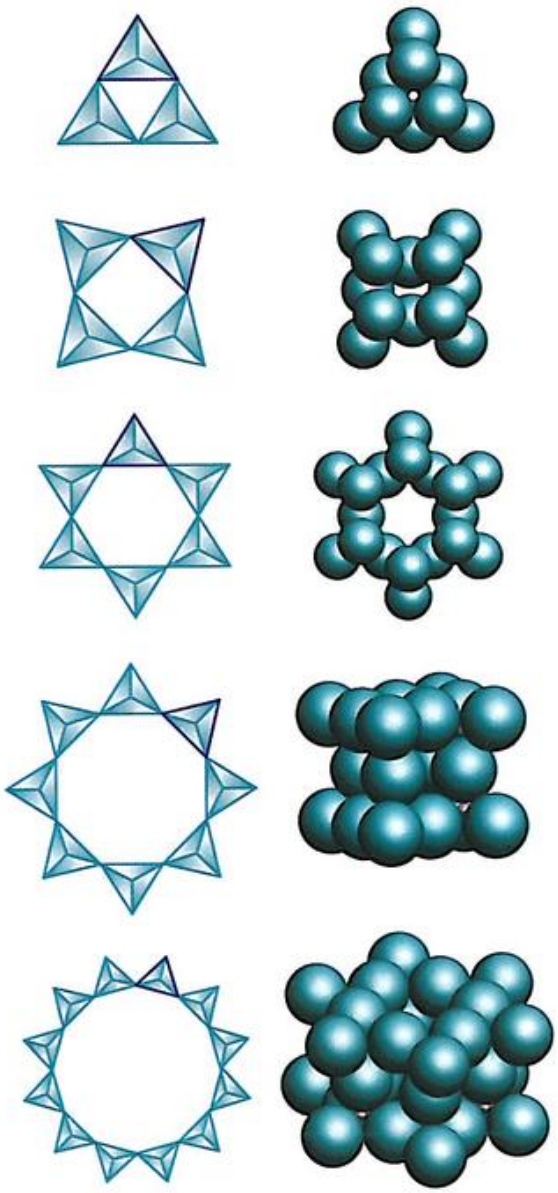


Figura 4.22. Unidad estructural de varios silicatos en anillo. El material está formado por muchas de estas unidades unidas entre sí por puentes iónicos (los esquemas para anillos de ocho y doce unidades se han representado bidimensionales, si bien son en realidad estructuras tridimensionales).

La unidad estructural es ahora el grupo $(Si_nO_{3n})^{2n-}$, siendo n el número de tetraedros implicados (3, 4, 6, 8 o 12) y los silicatos que la poseen se denominan **silicatos en anillo** o **ciclosilicatos**. Estos, al igual que los silicatos anteriormente descritos, compensan su carga negativa con iones metálicos, que sirven de nexo entre los distintos anillos. Minerales que poseen esta estructura son la *wollastonita*, $Ca_3(Si_3O_9)$, y la *benitoita*, $BaTi(Si_3O_9)$, ambos con anillos de tres tetraedros. Un grupo anular con cuatro unidades aparece en el *tetrasilicato de estroncio*, $Sr_4(Si_4O_{12})$ (Figura 4.23a), y uno con seis unidades, $(Si_6O_{18})^{12-}$, se encuentra en el *berilo*, $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$ (Figura 4.23b). Cuando el berilo contiene también pequeñas cantidades de Cr^{3+} o V^{3+}, se transforma en la piedra preciosa llamada *esmeralda*.

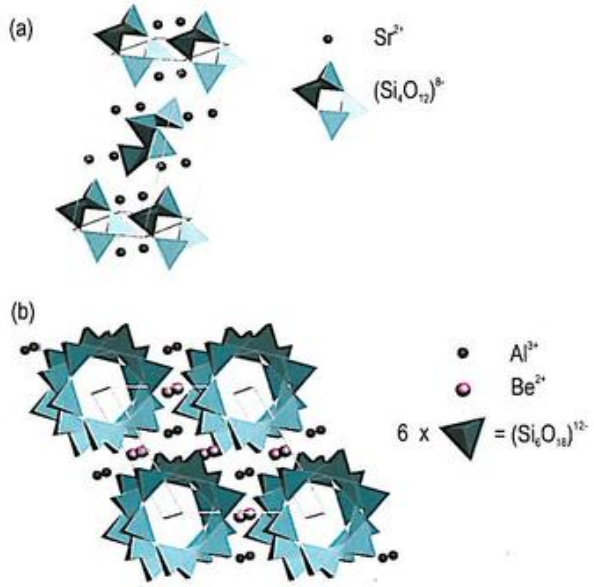


Figura 4.23. Silicatos en anillo: (a) tetrasilicato de estroncio, $Sr_4(Si_4O_{12})$, y (b) berilo, $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$. En ambos casos, los tetraedros de color azul, agrupados en forma de anillos con cuatro y seis elementos respectivamente, representan los grupos $(Si_4O_{12})^{8-}$ y $(Si_6O_{18})^{12-}$.

Otro ciclosilicato aún más complejo que los mostrados es la denominada *turmalina*, de fórmula (Na, Ca)(Li, Mg, Al)(Al, Fe, Mn)$_6$(BO$_3$)$_3$(Si$_6$O$_{18}$)(OH)$_4$.

4.4.4. Silicatos de cadenas sencillas

Con dos átomos de oxígeno compartidos por cada tetraedro, además de los silicatos en anillo, pueden formarse cadenas muy largas de tetraedros (*inosilicatos*), que responden a la fórmula empírica $(SiO_3)^-$ (esta fórmula, en realidad, denota la misma proporción de oxígenos y silicios que en los silicatos en anillos). Quizá una forma mejor de representarla, atendiendo a la unidad estructural que da lugar al mismo, es $(Si_{2n}O_{6n})^{4n-}$, siendo n un número entero suficientemente grande. Este grupo está presente en los minerales llamados **piroxenos** (Figura 4.24).

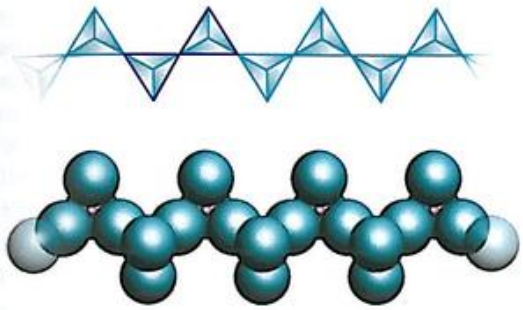


Figura 4.24. Representación de un silicato de cadena sencilla con indicación de su unidad estructural. El material está formado por muchas de estas unidades enlazadas entre sí por puentes iónicos.

Los ejemplos más conocidos son la *wollostonita*, $Ca(SiO_3)$ (Figura 4.25), el *diópsido*, $CaMg(SiO_3)_2$, y el *espudomeno*, $LiAl(SiO_3)_2$, una fuente importante de litio. Las fórmulas empíricas descritas denotan que las cadenas se unen entre sí a través de cationes metálicos.

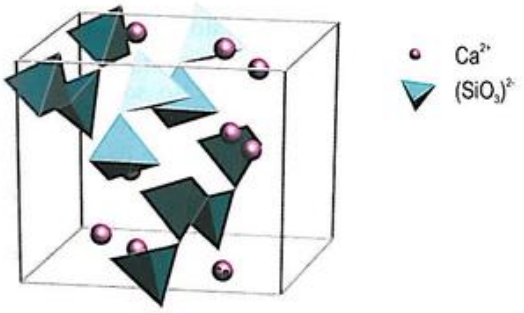


Figura 4.25. Celdilla unidad de la wollostonita, $Ca(SiO_3)$. Los tetraedros de color azul, agrupados en forma de cadenas, representan los grupos $(SiO_3)^{2-}$.

4.4.5. Silicatos de cadenas dobles

Los también denominados **inosilicatos dobles** pueden formarse cuando los tetraedros alternos de dos cadenas sencillas comparten átomos de oxígeno y resulta un anión de fórmula empírica $(Si_4O_{11})^{6-}$. El número de oxígenos compartidos es de 2.5 (en promedio), pues hay el mismo número de tetraedros que comparten dos que de aquellos que comparten tres. Una mejor representación, atendiendo a la unidad estructural que da lugar a estos silicatos, es la siguiente $(Si_{4n}O_{11n})^{6n-}$, siendo n un número entero suficientemente grande. Aniones silicatos de cadena doble se presentan en los minerales llamados *anfíboles* (Figura 4.26).

La estructura completa de estos minerales puede ser bastante complicada pues, además de las cadenas dobles, se hallan presentes iones metálicos y grupos hidróxidos (OH^-), que sirven de enlace entre las dobles cadenas. Un ejemplo

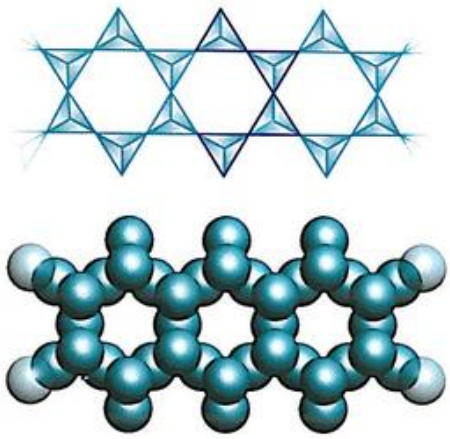


Figura 4.26. Representación de un silicato de cadena doble con indicación de su unidad estructural. El material está formado por muchas de estas unidades enlazadas entre sí por puentes iónicos.

concreto puede ser la *tremolita*, $Ca_2Mg_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$ (Figura 4.27). Algunos anfíboles presentan propiedades mecánicas fibrosas porque, si bien las cadenas dobles de tetraedros son muy fuertes y constituyen auténticas fibras, las fuerzas entre fibra y fibra son mucho más débiles, con lo que fácilmente puede separarse una fibra de otra. Los minerales conocidos comúnmente como *asbestos (amiantos)* son anfíboles.

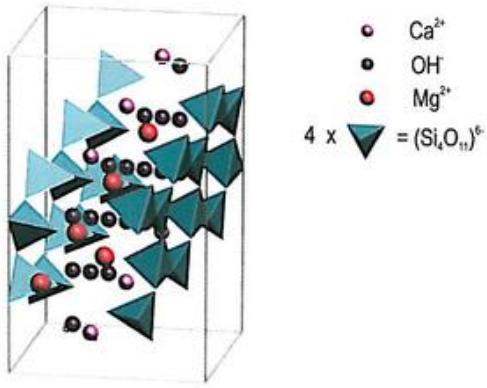


Figura 4.27. Celdilla unidad de la tremolita, $Ca_2Mg_5(OH)_2(Si_4O_{11})_2$, silicato en cadena doble. Los tetraedros de color azul, agrupados en forma de cadenas dobles, representan los grupos $(Si_4O_{11})^{6-}$.

4.4.6. Silicatos laminares

Las cadenas dobles pueden extenderse hacia un lado y hacia el otro y forman una lámina *ilimitada* de tetraedros, cada uno de los cuales comparte tres átomos de oxígeno con sus vecinos. La fórmula empírica de esta unión es $(Si_2O_5)^-$. Una mejor representación de estas concatenaciones es la expresada por la fórmula $(Si_{2n}O_{5n})^{2n-}$, donde n es un número entero. Los

© Ediciones Paraninfo

silicatos que poseen esta estructura, además de laminares, se conocen con el nombre de **filosilicatos**[4] (Figura 4.28).

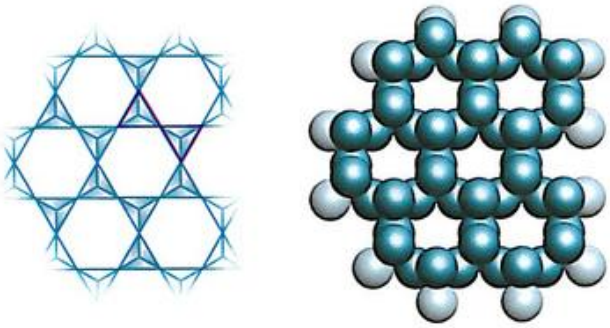


Figura 4.28. Representación de un silicato laminar y de su unidad estructural. El material está formado por muchas de estas unidades enlazadas entre sí por puentes iónicos.

Las *micas*, como la *biotita*, $K(Mg,Fe)_3(OH)_2Al(Si_3O_{10})$, presentan estructuras basadas en filosilicatos (Figura 4.29). Las diferentes láminas de silicatos se disponen formando parejas que se encuentran unidas entre sí mediante grupos hidróxidos e iones metálicos. Esta disposición hace que sea más sencillo exfoliar tales sustancias en finas láminas que romper dichas láminas en dirección transversal.

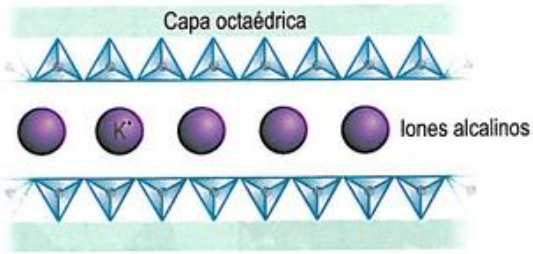


Figura 4.29. Esquema representativo de un material cerámico constituido por filosilicatos: biotita, $K(Mg,Fe)_3(OH)_2Al(Si_3O_{10})$. Los tetraedros de color azul, que están agrupados en forma de láminas, representan los grupos $(Si_2O_5)^{2-}$, donde algunos Si^{4+} se sustituyen por Al^{3+}. La capa octaédrica la constituyen cationes metálicos coordinados octaédricamente por iones O^{2-} y $(OH)^-$.

Aunque el *talco*, $Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$, y las arcillas como la *caolinita*, $Al_2(OH)_4(Si_2O_5)$, la *bentonita* y la *vermiculita* también forman estructuras cristalinas a base de filosilicatos, no vamos a considerarlos como materiales cerámicos porque, en ellos, cada lámina ve satisfechos todos sus enlaces de modo que resulta eléctricamente neutra. Estas láminas constituyen, sin rubor, auténticas macromoléculas, que se atraen entre sí mediante fuerzas secundarias y mantienen así la integridad del cristal (aunque la exfoliación requerirá esfuerzos pequeñísimos). Esta es la razón por la que el talco y las arcillas volverán a tratarse, con más detalle, en el capítulo siguiente, dedicado a los materiales moleculares. No obstante, conviene decir aquí que, a menudo, las arcillas son consideradas materiales cerámicos y ello se debe a que el proceso de **cocción**, habitual en su procesado, altera su enlace (pasan a ser todos primarios) y las convierte en auténticos materiales cerámicos. (Véase la Adenda del capítulo para mayor información).

4.4.7. Silicatos reticulares o en armazón

Por último, los tetraedros de silicato pueden agruparse compartiendo sus cuatro átomos de oxígeno y formando los denominados **tectosilicatos**. En este caso, solo hay dos átomos de oxígeno por cada átomo de silicio, con lo que la estructura no contiene carga eléctrica y no requiere de cationes metálicos para completarse. La sustancia resultante es el dióxido de silicio, comúnmente denominado *sílice*, SiO_2. La sílice existe en múltiples variedades polimórficas, como la *cristobalita*, la *tridimita* y, la más común, el *cuarzo* (Figura 4.30). Al igual que el diamante, la sílice tiene una estructura tridimensional y tetraédrica ilimitada, es muy dura, transparente, no reactiva y presenta un punto de fusión muy elevado.

Cuando algunos iones Si^{4+} de los tetraedros son reemplazados por iones Al^{3+}, se logra una estructura aniónica tridimensional donde, para mantener el equilibrio general de las cargas en el cristal, deben intervenir otros cationes en los intersticios de la red. Así, hay minerales que tienen la fórmula general $M(Al, Si)_4O_8$, en los cuales una fracción de átomos de silicio ha sido reemplazada por aluminio. Cuando la relación entre los átomos de silicio y aluminio es de 3:1, *M* es

[4] Del término griego *phylos*, que significa «hoja».

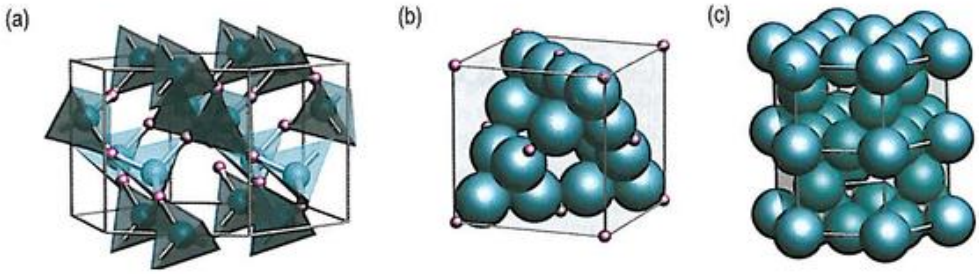
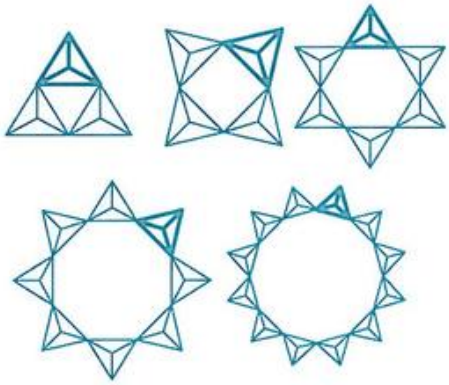
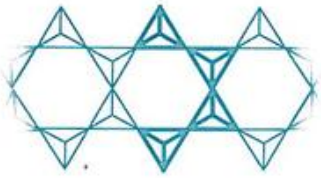


Figura 4.30. Celdillas unitarias de silicatos reticulares: (a) cuarzo, (b) cristobalita y (c) tridimita.

un metal alcalino; cuando la relación es de 2:2, *M* es un ion divalente, como el Ca^{2+} o el Ba^{2+}. Estas estructuras de aluminosilicatos tridimensionales se presentan en los *feldespatos*, los minerales más comunes en la corteza terrestre. Como es lógico esperar de sus estructuras atómicas, los feldespatos son minerales muy duros y térmicamente estables. Otro grupo importante son las *zeolitas*, $[(Al, Si)_nO_{2n}]^{x-}$, donde la sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} crea una carga negativa que puede enlazar iones como Na^+ y Ca^{2+}. Las zeolitas tienen túneles o cavidades interconectadas a través de las cuales pueden circular o intercambiarse los iones enlazados. Las zeolitas se usan como intercambiadores iónicos y como soportes para catalizadores. El tamaño de la cavidad es una variable importante que puede controlarse durante su fabricación.

La Tabla 4.3 muestra un resumen de las estructuras de los principales silicatos.

Tabla 4.3. Diferentes tipos de silicatos con indicación de sus características más importantes.

N.º de oxígenos compartidos	Esquema estructural	Fórmula estructural	Nombre
0		$(SiO_4)^{4-}$	En isla (nesosilicatos)
1		$(Si_2O_7)^{6-}$	En doble isla (sorosilicatos)
2		$(Si_nO_{3n})^{2n-}$	En anillo (ciclosilicatos)
2		$(Si_{2n}O_{6n})^{2n-}$	En cadena sencilla (inosilicatos)
2.5		$(Si_{4n}O_{11n})^{6n-}$	En cadena doble (inosilicatos dobles)
3		$(Si_{2n}O_{5n})^{2n-}$	En lámina (filosilicatos)
4	—	SiO_2	En armazón (tectosilicatos)

© Ediciones Paraninfo

4.5. Vidrios cerámicos

Cuando calentamos intensamente cualquier variedad de sílice, se perturba la estructura regular tetraédrica. Asimismo, se consigue dicha perturbación si la sílice líquida se enfría con excesiva rapidez, de tal modo que a los tetraedros no les sea posible reorganizarse y unirse en una disposición regular. En ambos casos, se obtiene un material amorfo, un vidrio. El vidrio de sílice pura está formado por grupos tetraédricos que se encuentran dispuestos de una forma menos regular que en el material cristalino (Figura 4.31).

En estado sólido, su estructura desordenada es bastante parecida a la de un líquido, excepto por el hecho de que los grupos apenas pueden moverse. La irregularidad de la estructura de los vidrios se constata por el hecho de que se deforman y se ablandan notablemente a temperaturas mucho menores que las que necesitan para fundir. La capacidad de formar vidrios no es exclusiva de la sílice. Otros compuestos, por ejemplo B_2O_3, GeO_2, BeF_2, GeS_2 y As_2S_3, también pueden formar estructuras vítreas porque la cristalización ocurre con alguna dificultad durante el enfriamiento a partir del líquido. A todos ellos se los conoce con el nombre de **compuestos formadores** o **vitrificantes**. A diferencia de la sílice, las unidades estructurales de los demás óxidos formadores no son tetraedros. En el B_2O_3, por ejemplo, resultan ser los grupos $(BO_3)^{3-}$, que adoptan forma piramidal, de base triangular y cúspide tan baja que casi parecen triángulos planos. Esta forma se debe a que el átomo de boro sobresale ligeramente respecto al plano que forman los tres átomos de oxígeno.

La disposición casi aleatoria de los grupos (los vidrios son todavía menos compactos que las formas cristalinas) hace posible introducir entre ellos una gran variedad de sustancias con el fin de alterar sus propiedades (por ejemplo, conseguir

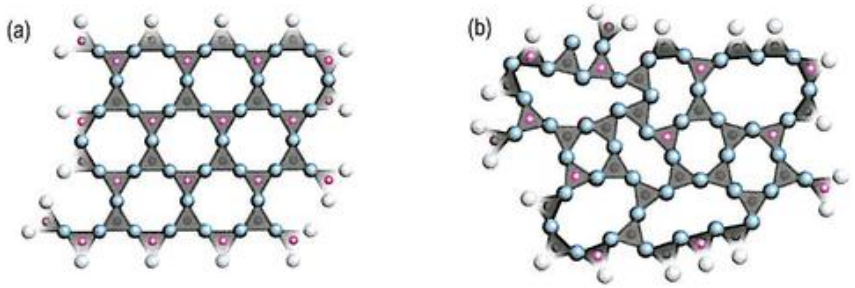


Figura 4.31. Representación esquemática: (a) sílice cristalina y (b) sílice amorfa (vidrio de sílice).

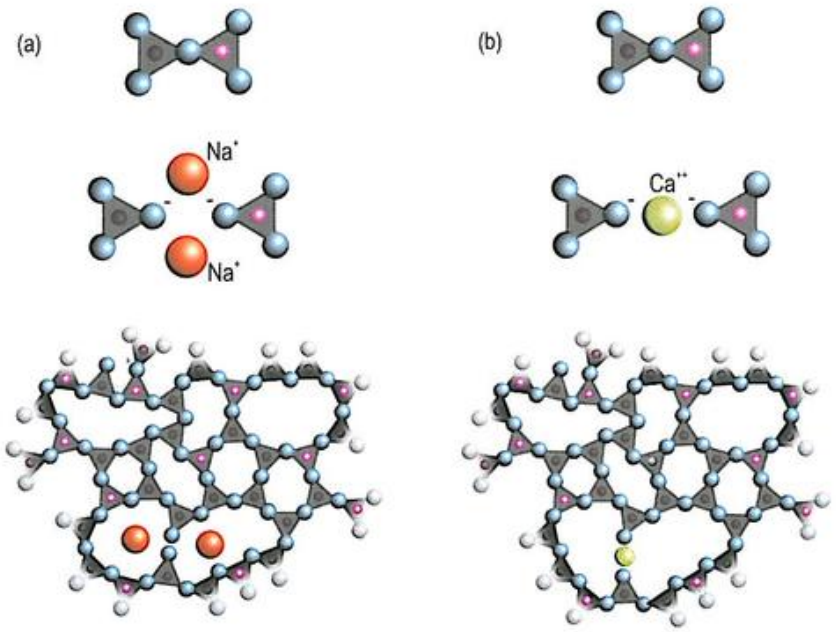


Figura 4.32. Efecto de los óxidos modificadores (representado en la figura por la rotura de la red en la zona próxima a la presencia de cationes metálicos) sobre la estructura de un vidrio de sílice: (a) adición de Na_2O y (b) adición de CaO. La situación más típica es que ambos óxidos se añadan simultáneamente; en ese caso, el vidrio obtenido se conoce con el nombre de *vidrio sódico-cálcico*.

que sea más blando, más duro, más transparente o que aparezca coloreado). Por ejemplo, la adición de los óxidos denominados **óxidos modificadores** provoca la ruptura local de la estructura reticular del vidrio. Un óxido modificador es, por ejemplo, el Na_2O. Cuando este óxido se añade a la sílice fundida, los cationes Na^+ no se incorporan en la red del vidrio, sino que ocupan sus intersticios. Los oxígenos procedentes del óxido sí se incorporan a los vértices de los tetraedros. El resultado, como se muestra en la Figura 4.32a, es la separación de dos tetraedros. (Como se ve, entre los dos vértices separados, se interponen dos iones Na^+ con los que se entablan enlaces iónicos. Son necesarios dos iones Na^+ porque cada vértice tiene una carga negativa). Si el óxido es el K_2O, el efecto es completamente similar, pero si se trata del CaO, aunque el efecto es parecido, entre los vértices de los tetraedros separados, solo se interpondrá ahora un único catión Ca^{2+} (por ser este divalente), como se aprecia en la Figura 4.32b.

Si las cantidades añadidas de modificadores resultan significativas, la interrupción de la red que producen es de tal magnitud que los tetraedros que conforman el vidrio pueden recobrar su libertad de movimiento y reorganizarse, al solidificar, en una estructura de menor energía, esto es, cristalina. Se dice, entonces, que el vidrio *desvitrifica*. Por ejemplo, en el caso de los vidrios de sílice (véase la Nota 4.3), si la relación entre el número de átomos de oxígenos y de silicios es superior a aproximadamente 2.5, la red está tan interrumpida que no puede formarse un vidrio (a velocidades típicas de enfriamiento).

La adición de modificadores tiene una repercusión tecnológica de gran importancia ya que se reduce la temperatura de ablandamiento y la viscosidad del vidrio, lo que permite conformar vidrio a temperaturas más bajas y mejorar su deformabilidad, propiedad muy apreciada y bien conocida desde muy antiguo por los artesanos del vidrio.

Fíjese que hemos hablado de temperatura *de ablandamiento* y no de temperatura *de fusión*. Como veremos en el Capítulo 8, los materiales amorfos carecen de punto de fusión; no hay una temperatura concreta a la que se produzca el paso de sólido a líquido, como sí ocurre en los sólidos cristalinos. Por el contrario, lo que sucede es una transición gradual desde el estado sólido al líquido, acompañada de un ablandamiento progresivo que convierte al sólido en un fluido cada vez menos viscoso. Como no puede hablarse de temperatura de fusión, resulta útil introducir el concepto de **temperatura de transición vítrea** (T_v), situada en un punto intermedio, entre los estados rígido (sólido) y fundido (líquido) del material.

Otro tipo de óxidos, llamados **óxidos intermedios**, puede actuar como un vitrificante o un modificador, dependiendo su comportamiento de la cantidad en la que intervienen. Constituyen ejemplos de este tipo de compuestos, los óxidos de plomo (PbO) y de aluminio (Al_2O_3). Estos óxidos no son capaces de formar vidrios por sí mismos, sin embargo, se incorporan con facilidad al entramado reticular de un anfitrión que sí vitrifica (por ejemplo, la sílice). La unidad estructural del Al_2O_3 es el $(AlO_3)^{3-}$, con geometría completamente similar a la comentada para los grupos $(BO_3)^{3-}$. Estos grupos sustituyen a los grupos silicatos, pero el defecto de carga negativa que introducen requiere la intervención de cationes, como se aprecia en la Figura 4.33. La incorporación de estas unidades trivalentes (en sustitución de las tetravalentes) provoca la interrupción de la red, en un papel similar al de los modificadores, pero no debe olvidarse que, a diferencia de estos, los óxidos intermedios se incorporan a la estructura, esto es, crean estructura vítrea.

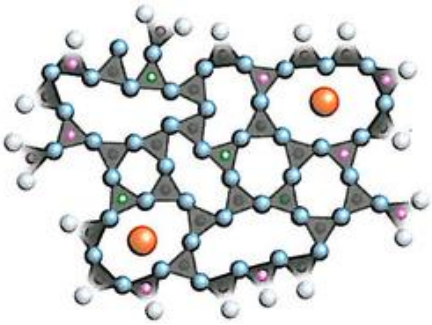


Figura 4.33. Representación esquemática de la incorporación de las unidades piramidales (triangulares) de $(AlO_3)^{3-}$ en un vidrio de sílice. Estas unidades forman parte de la red y requieren de la presencia de cationes metálicos para compensar las cargas.

Ejercicio resuelto 4.6

Desea obtenerse un vidrio de sílice a partir de cuarzo (SiO_2), ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza ($CaCO_3$). Por efecto de la temperatura, estos ingredientes se descomponen, produciendo sosa (Na_2O), cal (CaO) y un gas (CO_2).

a) Calcule la masa de ceniza de sosa y de piedra de caliza que debe añadirse a 56 kg de cuarzo (SiO_2) para producir un vidrio cuya composición en masa sea el 78 % de SiO_2, el 17 % de Na_2O y el 5 % de CaO.

b) Razone si las cantidades de Na_2CO_3 y $CaCO_3$ añadidas podrían producir la cristalización del vidrio de sílice obtenido y, en el hipotético caso de que esto ocurriera, indique qué haría para remediarlo.

Datos: $M(Na_2CO_3)$ = 105.99 g/mol, $M(Na_2O)$ = 61.98 g/mol, $M(CaCO_3)$ = 100.09 g/mol, M(CaO) = 56.08 g/mol y $M(SiO_2)$ = 60.09 g/mol.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

4 ■ PROBLEMAS PROPUESTOS

4.1. Para un cristal de CaO, de estructura cristalina tipo NaCl, calcule la concentración atómica lineal de iones calcio e iones oxígeno en la dirección [111].
Datos: r (Ca^{2+}) = 0.099 nm y r ($O^{=}$) = 0.140 nm.
Solución: Ca = 1.208 iones/nm y O = 1.208 iones/nm.

4.2. Determine la densidad teórica y el factor de empaquetamiento del MgO.
Datos: r (Mg^{2+}) = 0.065 nm, r (O^{2-}) = 0.140 nm, M(Mg) = 24.31 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: δ = 3.88 g/cm^3 y f_e = 0.733.

4.3. Calcule la densidad teórica y la fracción de empaquetamiento del CsBr.
Datos: r (Cs^+) = 0.169 nm, r (Br) = 0.195 nm, M(Cs) = 132.91 g/mol, M(Br) = 79.90 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: δ = 4.647 g/cm^3 y f_V = 0.69.

4.4. La variedad esfalerita del sulfuro de cinc es un sólido cristalino de simetría cúbica cuya estructura puede representarse por un conjunto de iones $S^=$ situados en las posiciones correspondientes en una red CCC, mientras que los iones Zn^{2+} ocupan la mitad de los intersticios de menor tamaño. Calcule:
a) La densidad teórica de la esfalerita.
b) La concentración atómica lineal de iones azufre e iones cinc en la dirección [111].
Datos: r ($S^=$) = 0.184 nm, r (Zn^{2+}) = 0.074 nm, M(S) = 32.06 g/mol y M(Zn) = 65.38 g/mol.
Solución: a) δ = 3.06 g/cm^3 y b) S = 0.969 iones/nm, Zn = 0.969 iones/nm.

4.5. Se tiene un hipotético compuesto iónico de tipo AX, con densidad 4.61 g/cm^3 y estructura cristalina de tipo ZnS (esfarelita). Señale:
a) Los radios iónicos de los iones A^+ y X^- que forman el compuesto sabiendo que el volumen ocupado por los aniones es quince veces superior al ocupado por los cationes.
b) La fracción de empaquetamiento superficial en un plano del tipo {110}.
c) La fracción de empaquetamiento lineal de los aniones y de los cationes en la dirección ⟨110⟩.
Datos: M(A) = 60 g/mol, M(X) = 25 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: a) r (A) = 0.62 Å, r (X) = 1.53 Å, b) 0.49 y c) A = 0.85, X = 0.37.

4.6. Calcule la concentración atómica del ZnS (wurtzita).
Datos: r (Zn^{2+}) = 0.074 nm y r (S^{2-}) = 0.184 nm.
Solución: a) [S] = [Zn] = 13.40 iones/nm^3.

4.7. La celdilla unidad del Al_2O_3 tiene simetría hexagonal con parámetros de red a = 0.4759 nm y c = 1.2989 nm. Si la densidad del material es de 3.99 g/cm^3, indique su fracción de empaquetamiento volumétrico.
Datos: r (Al^{3+}) = 0.050 nm, r (O^{2-}) = 0.140 nm, M(Al) = 26.98 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: f_V = 0.837 = 83.7 %.

4.8. Sabiendo que la densidad teórica del diamante es de 3.54 g/cm^3 y la masa molar del C es de 12.01 g/mol, calcule:
a) El radio atómico del C.
b) La fracción de empaquetamiento volumétrica del diamante.
c) La fracción de empaquetamiento superficial en el plano (110) del diamante, así como la fracción de empaquetamiento lineal en la dirección [110].
Datos: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: a) 0.77 Å, b) 0.34 y c) $f_{(110)}$ = 0.42, $f_{[110]}$ = 0.61.

4.9. Determine la densidad teórica del CaF_2 (fluorita).
Datos: r (Ca^{2+}) = 0.099 nm, r (F^-) = 0.133 nm, coordinación cúbica, M(Ca) = 40.08 g/mol y M(F) = 19.00 g/mol.
Solución: δ = 3.28 g/cm³.

4.10. Calcule la densidad teórica de la perovskita ($CaTiO_3$) y de la espinela ($MgAl_2O_4$).
Datos: r (Ca^{2+}) = 0.099 nm, r ($O^=$) = 0.140 nm, r (Ti^{4+}) = 0.068 nm, M(Ca) = 40.01 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol, M(Ti) = 47.86 g/mol, r (Al^{3+}) = 0.050 nm, r (Mg^{2+}) = 0.065 nm, M(Al) = 26.98 g/mol, M(Mg) = 24.31 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: δ ($CaTiO_3$) = 5.84 g/cm³ y δ ($MgAl_2O_4$) = 2.23 g/cm³.

4.11. Con objeto de fabricar piezas cerámicas, se mezclan 60 kg de mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), 15 kg de caolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) y 10 kg de sílice ($SiO_2$). Tras haberle dado forma a las piezas, estas son calentadas a 1 800 °C para sinterizarlas (unir las partículas de los diferentes materiales y así conseguir un material rígido y resistente).
a) Calcule la composición de las piezas (porcentaje de Al_2O_3 y de SiO_2) tras la sinterización.
b) Suponga que, como resultado del proceso, se forma una solución sólida con una estructura cristalina tipo NaCl donde los iones oxígeno ocupan la totalidad de los nudos propios de una red CCC y los cationes se sitúan en los intersticios octaédricos. Señale qué fracción de sitios catiónicos queda vacante.
Datos: M(Al) = 26.98 g/mol, M(Si) = 28.09 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y M(H) = 1.01 g/mol.
Solución: a) El 58.79 % de Al_2O_3 y el 41.21 % de SiO_2 y b) 40.66 %.

4.12. Una forma cristalina cúbica de sílice (SiO_2) presenta un parámetro de red a = 0.700 nm y una densidad de 2.32 g/cm³:
a) Determine cuántos iones Si^{4+} y $O^=$ hay por celdilla unidad.
b) Indique cuál será la fracción de empaquetamiento.
Datos: r (Si^{4+}) = 0.041 nm, r (O^{2-}) = 0.140 nm, M(Si) = 28.09 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: a) 8 cationes Si^{4+} y 16 aniones $O^=$ y b) f_V = 0.5423.

4.13. El vidrio sódico (69 % de SiO_2 y 31 % de Na_2O, ambos en masa), se obtiene de arena (sílice) y Na_2O.
a) Suponiendo que se emplea $CaCO_3$ en lugar de Na_2O, establezca qué porcentaje en masa debería utilizarse para que hiciera un efecto equivalente al del 31 % de Na_2O.
b) Con independencia de factores económicos, explique por qué no se utiliza como material de partida un silicato sódico (SiO_4Na_4) en vez de la mezcla de SiO_2 y Na_2O.
Datos: M(Si) = 28.09 g/mol, M(Na) = 22.99 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol, M(C) = 12.01 g/mol y M(Ca) = 40.08 g/mol.
Solución: a) 42.04 % y b) Peligro de desvitrificación.

4.14. Desea fabricarse un vidrio que se compone de SiO_2 y de un modificador. Se dispone de dos modificadores distintos: PbO y Y_2O_3. En el vidrio que quiere fabricarse, la fracción de oxígenos que quede no compartida debe ser de un 30 %. Si el precio del PbO es de ⅔ del de Y_2O_3:
a) Señale el modificador más rentable.
b) Indique cuál de los modificadores haría más probable la cristalización del vidrio. Con el modificador seleccionado en el apartado anterior, argumente si llegará a cristalizar el vidrio obtenido.
c) Si la densidad del vidrio de SiO_2 puro es de 2.2 g/cm³ y la introducción de cualquier modificador incrementa el volumen final en un 10 %, calcule la densidad del vidrio obtenido con el modificador del apartado a).
Datos: M(Si) = 28.09 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y M(Y) = 88.91 g/mol.
Solución: a) Coste (PbO)/coste (Y_2O_3) ≈ 2, b) El vidrio obtenido no cristalizará y la tendencia de ambos a cristalizar será similar y c) 2.90 g/cm³.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

4.1. ¿Cuál de las siguientes características no es propia de los materiales cerámicos?
a) Son materiales inorgánicos.
b) Son materiales de bajo punto de fusión.
c) Tienen elevada dureza.
d) Son malos conductores de la electricidad.

4.2. En relación a los materiales cerámicos:
a) Están formados por átomos de elementos no metálicos.
b) Los silicatos son materiales cerámicos cristalinos con enlace predominantemente covalente.
c) La estructura cristalina de un compuesto iónico depende del tamaño relativo de los iones que lo forman.

4.3. En relación a las estructuras iónicas, indique cuál de los siguientes números de coordinación no puede darse:
a) 3.
b) 4.
c) 5.
d) 6.

4.4. Los ordenamientos en cristales iónicos cumplen las siguientes reglas, excepto una:
a) Preservar la neutralidad eléctrica.
b) Minimizar la repulsión ion – ion.
c) Satisfacer la direccionalidad del enlace iónico.
d) Conseguir un apilamiento lo más compacto posible.

4.5. En la estructura del CsCl, los iones de un mismo tipo están en contacto a través de:
a) Las diagonales de las caras de la celdilla unidad.
b) Las diagonales del cubo.
c) Las aristas del cubo.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

4.6. En un cristal NaCl, la razón radio (catión)/radio (anión) está comprendida entre 0.414 y 0.732, por lo que su poliedro aniónico de coordinación es:
a) Un octaedro.
b) Un cubo.
c) Un tetraedro.
d) Un dodecaedro.

4.7. En la estructura cristalina NaCl:
a) Los aniones ocupan las posiciones de una red CCC y los cationes ocupan la totalidad de los intersticios octaédricos.
b) Los aniones ocupan las posiciones de una red CCC y los cationes ocupan la mitad de los intersticios octaédricos.
c) Los aniones ocupan las posiciones de una red CCC y los cationes ocupan la mitad de los intersticios tetraédricos.
d) Los aniones ocupan los vértices de un cubo y los cationes los centros de las caras.

4.8. En la estructura del NaCl, los iones de un mismo tipo, en posiciones CCC, se tocan a través de:
a) Las diagonales de las caras de la celdilla unidad.
b) Las diagonales del cubo.
c) Las aristas del cubo.
d) Ninguna de las anteriores.

4.9. La fracción de empaquetamiento lineal de iones Na^+ en el NaCl a lo largo de la dirección [111] viene dada por:
a) $1/\sqrt{2}$.
b) $2/\sqrt{3}$.
c) $1/\sqrt{3}$.

4.10. En referencia a las estructuras de los compuestos iónicos NaCl, CsCl y ZnS, sus números de coordinación son respectivamente:
a) 6, 8 y 4.
b) 8, 4 y 4.
c) 6, 4 y 8.

4.11. En el compuesto iónico ZnS (variedad wurtzita):
a) Los iones de Zn ocupan la mitad de los nudos de una estructura HC.
b) Los iones de Zn ocupan la mitad de los intersticios tetraédricos y los iones de S, la totalidad de los nudos de una estructura HC, o viceversa.
c) Los iones de S ocupan la mitad de los intersticios octaédricos de una estructura HC.

4.12. La esfalerita (ZnS) posee una red cristalina similar a la del diamante, indique de cuál se trata:
a) CCC + 4 intersticios octaédricos ocupados.
b) CCC + 4 intersticios tetraédricos ocupados.
c) CCI + 4 intersticios octaédricos ocupados.
d) CCI + 4 intersticios tetraédricos ocupados.

4.13. En una solución sólida de MgO en CaO es necesario que aparezcan vacantes catiónicas para preservar la neutralidad eléctrica:

a) Verdadero.

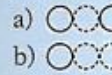
b) Falso.

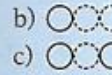
4.14. En la estructura del diamante, la arista de la celdilla se determina por la expresión $a = 4r/\sqrt{2}$.

a) Verdadero.

b) Falso.

4.15. En la estructura del diamante, a lo largo de una diagonal del cubo se encontraría la siguiente distribución de átomos (los círculos punteados indican átomos ausentes):

a)  .

b)  .

c) .

4.16. ¿Cuánto medirá el parámetro reticular del Ge sabiendo que su estructura es de tipo diamante y que su radio atómico es de 0.122 nm?

a) 0.523 nm.

b) 0.563 nm.

c) 0.593 nm.

4.17. Un silicato en doble isla tiene como parte de su fórmula química el radical $(Si_2O_7)^{6-}$.

a) Verdadero.

b) Falso.

4.18. En un silicato laminar, las unidades $(SiO_4)^{4-}$ comparten tres oxígenos.

a) Verdadero.

b) Falso.

4.19. En relación a los silicatos, señale la respuesta incorrecta:

a) Los silicatos de cadenas sencillas tienen una unidad estructural $(SiO_3)^{2-}$.

b) Los silicatos en cadena doble comparten una media de 2.5 vértices.

c) Los silicatos planares tienen una unidad estructural $(Si_2O_5)^{3-}$.

4.20. En la formación de los distintos tipos de silicato, los tetraedros constituyentes no pueden compartir con sus vecinos:

a) 2 vértices.

b) 3.5 vértices.

c) 2.5 vértices.

d) 4 vértices.

4.21. Un vidrio cerámico tiene una temperatura de transición vítrea que está por debajo de la temperatura ambiente.

a) Verdadero.

b) Falso.

4.22. El vidrio de sílice pura es más denso que la sílice cristalina (cuarzo).

a) Verdadero.

b) Falso.

4.23. En los vidrios inorgánicos, si un modificador se adiciona en exceso produce una cristalización (desvitrifica).

a) Verdadero.

b) Falso.

4.24. Un vidrio inorgánico, en comparación con el mismo material cristalino, tiene una densidad a la temperatura ambiente que es:

a) Mayor.

b) Menor.

c) Igual.

d) Dependiente de la temperatura de transición vítrea (T_v).

4.25. Los óxidos intermedios añadidos a los vidrios inorgánicos pueden actuar como modificadores o vitrificantes dependiendo de la temperatura del material.

a) Verdadero.

b) Falso.

4.26. El vidrio ordinario se obtiene añadiendo al vidrio de sílice ciertos óxidos que rompen parcialmente la red vítrea, los cuales se denominan:

a) Rupturantes.

b) Modificadores.

c) Vítreos.

d) Fragilizantes.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

4.27. El óxido B_2O_3 añadido al vidrio de sílice se incorpora a la red vítrea, por eso pertenece al grupo de los:

a) Modificadores.
b) Vitrificantes.
c) Óxidos anfóteros.
d) Desvitrificantes.

4.28. En relación con las temperaturas de fusión y de transición vítrea:

a) La temperatura de transición vítrea solo es aplicable a los vidrios de sílice.
b) El NaCl presenta una temperatura de transición vítrea inferior a su temperatura de fusión.
c) Bajo ciertas condiciones, la sílice puede presentar temperatura de transición vítrea y, en otras condiciones, temperatura de fusión.

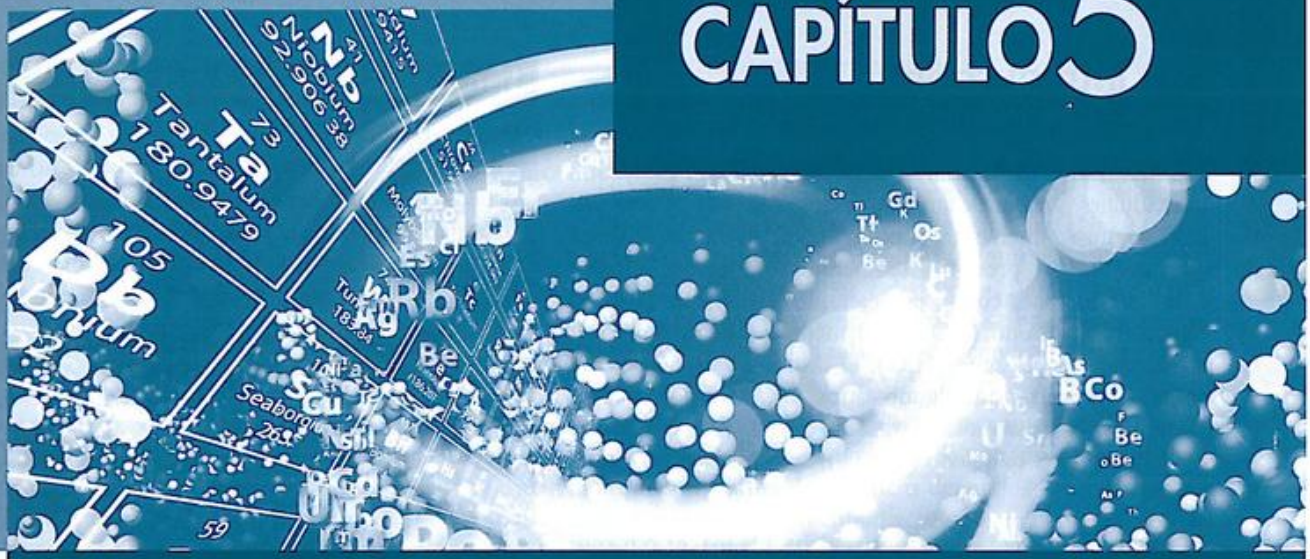
4.29. En relación a los vidrios cerámicos:

a) Los modificadores son sustancias añadidas para aumentar la viscosidad del vidrio y poder trabajarlo más fácilmente.
b) Si se añade una cantidad excesiva de modificadores, se corre el riesgo de que se produzca la desvitrificación.
c) Con una relación O/Si >2.5, es posible mantener una estructura amorfa.

Solución de las preguntas tipo test

4.1. (b); **4.2.** (c); **4.3.** (c); **4.4.** (c); **4.5.** (d); **4.6.** (a); **4.7.** (a); **4.8.** (d); **4.9.** (c); **4.10.** (a); **4.11.** (b); **4.12.** (b); **4.13.** (b); **4.14.** (b); **4.15.** (b); **4.16.** (b); **4.17.** (a); **4.18.** (a); **4.19.** (c); **4.20.** (b); **4.21.** (b); **4.22.** (b); **4.23.** (a); **4.24.** (b); **4.25.** (b); **4.26.** (b); **4.27.** (b); **4.28.** (c); **4.29.** (b).

CAPÍTULO 5



La escala atómica de los materiales moleculares

CONTENIDO

5.1. Introducción
5.2. Soluciones líquidas moleculares
5.3. Cristales líquidos
5.4. Geles moleculares
5.5. Las formas moleculares del carbono

RECURSOS DIGITALES

Nota 5.1. El color de los cristales líquidos

Nota 5.2. Geometría del enlace en el grafito

Adenda: La geometría de las moléculas

© Ediciones Paraninfo

5.1. Introducción

Los **materiales moleculares** están formados por moléculas individuales (grupos de átomos unidos mediante enlaces primarios) que se unen entre sí por fuerzas de atracción débiles (secundarias). A presión y temperatura ambiente, muchos de ellos son gases como, por ejemplo, el oxígeno (O_2), el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4); otros son líquidos, como el agua (H_2O), el bromo (Br_2) y el etanol (C_2H_6O); mientras que algunos otros, formados por moléculas de elevada masa molecular, como el yodo (I_2), la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) y el naftaleno ($C_{12}H_{10}$), se presentan en estado sólido.

Dicha diversidad de estados se debe a la mayor o menor fortaleza de las fuerzas intermoleculares, sin cuyo concurso todos los materiales moleculares serían gaseosos para cualquier temperatura y presión. Para que un sólido molecular, a una presión dada, pase del estado gaseoso al líquido o al sólido, debe disminuir su temperatura para que las fuerzas intermoleculares puedan hacerse notar. Mirado en sentido contrario, es fácil concluir que los puntos de fusión y ebullición de estas sustancias han de ser bajos (inferiores a 400 °C) debido a que, para provocar los cambios de estado, solo es necesario vencer las fuerzas intermoleculares, que son muy débiles. Además, han de ser malos conductores del calor y de la electricidad y, como se verá, fácilmente solubles en disolventes moleculares. Por razones similares, en estado sólido, serán blandos y no presentarán una gran resistencia mecánica.

La importancia de las fuerzas intermoleculares en estos materiales se pone de manifiesto en el Ejercicio resuelto 5.1.

Ejercicio resuelto 5.1

En la tabla adjunta, se muestran las temperaturas de ebullición (a la presión de una atmósfera) de los hidruros de la familia del oxígeno. Dado que el volumen atómico crece siguiendo el orden O-S-Se-Te, puede comprobarse que los mencionados puntos aumentan conforme lo hace el tamaño molecular.

Hidruro	Temperatura de ebullición (°C)
H_2S	-60.1
H_2Se	-42
H_2Te	-1.8

a) ¿Qué valor cabría esperar para el agua?

b) ¿A qué puede deberse la desviación encontrada?

Ahora bien, ¿cómo se organizan las moléculas de un material molecular en estado sólido? La respuesta es previsible, pues, en general, adoptan un ordenamiento cristalino. El agua puede servirnos de ejemplo. En el agua, las fuerzas secundarias entre moléculas son originadas por la gran diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el hidrógeno. Cuando un átomo de hidrógeno se une a un átomo mucho más electronegativo que él (como el oxígeno, el flúor o el nitrógeno), el par de electrones que forman el enlace se desplaza hacia el átomo con mayor electronegatividad. El resultado es la aparición de una carga parcial positiva sobre el átomo de hidrógeno y una carga parcial negativa sobre el otro átomo. En virtud de estas cargas, se establece una atracción electrostática entre los hidrógenos de una molécula y los

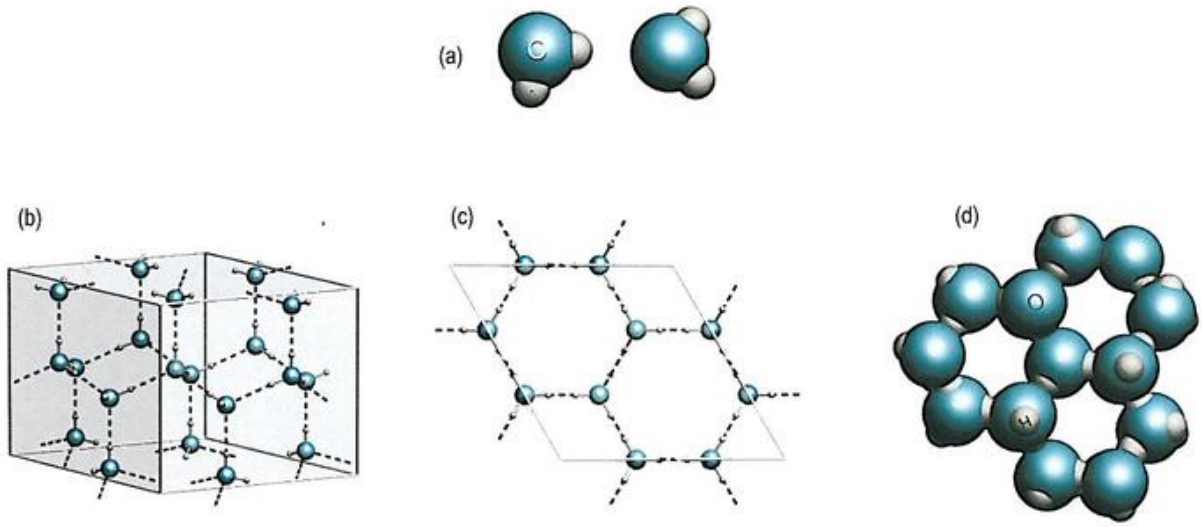


Figura 5.1. (a) Fuerza secundaria entre dos moléculas de agua (puente de hidrógeno). (b) Modelo de alambres de la estructura cristalina hexagonal del hielo. (c) Vista superior de la estructura cristalina del hielo. (d) Modelo de esferas de la estructura cristalina del hielo.

átomos electronegativos (los oxígenos, en el caso del agua) de la molécula vecina (Figura 5.1a). En esta situación específica, las fuerzas secundarias suelen denominarse *puente de hidrógeno*, como ya se ha visto en el Capítulo 2.

Cuando la temperatura disminuye y desciende por debajo de 0 °C (el punto de fusión del agua a la presión atmosférica), las moléculas ven reducida su movilidad de modo que la fuerza y cierta *direccionalidad* de estos puentes se vuelve suficiente para forzar su reubicación en una gran estructura ordenada con simetría hexagonal (Figuras 5.1b, 5.1c y 5.1d). Como esta estructura es *muy abierta*, la densidad del hielo resulta ser menor que la del agua líquida. (A pesar de todo lo dicho, el agua también puede solidificar de manera no cristalina. El hielo amorfo, en efecto, puede conseguirse mediante enfriamiento muy severo del agua líquida o por crecimiento muy rápido a partir de vapor. La crioconservación de tejidos vivos es una de las técnicas más interesadas en la consecución de hielo amorfo o *vitrificado*.)

Aunque no por puente de hidrógeno, también las fuerzas secundarias son las responsables de que el yodo (I_2) cristalice en una celdilla ortorrómbica al descender la temperatura por debajo de 113.7 °C (Figura 5.2a), de que el metano (CH_4) cristalice siguiendo un patrón CCC por debajo de -182.5 °C (Figura 5.2b) y de que el amoniaco (NH_3) cristalice también siguiendo este patrón (Figura 5.2c) cuando su temperatura desciende por debajo de -77.7 °C. (El porqué de uno u otro patrón responde, como se ha dicho siempre, a razones de estabilidad relacionadas con la consecución del estado menos energético.)

Las situaciones pueden ser aún más complejas. Por ejemplo, los átomos de los elementos S, Se y Te (grupo 16) forman moléculas en forma de cadena o de anillos, de manera que cada átomo tiene solamente dos vecinos inmediatos (acorde con su valencia 2) en posiciones dictadas por la direccionalidad del enlace covalente (Figura 5.3a).

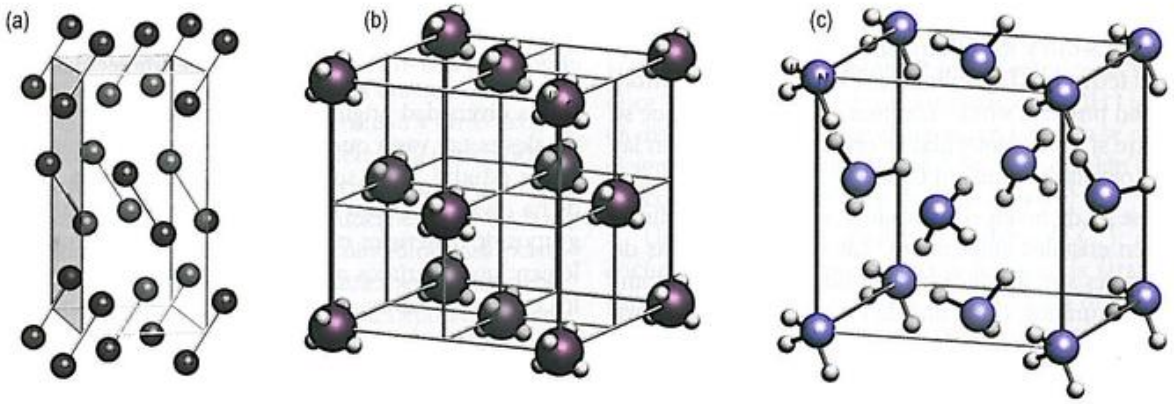


Figura 5.2. Celdilla unidad de la estructura cristalina del (a) yodo sólido, (b) metano sólido y (c) amoniaco sólido (las celdillas no están a escala entre ellas).

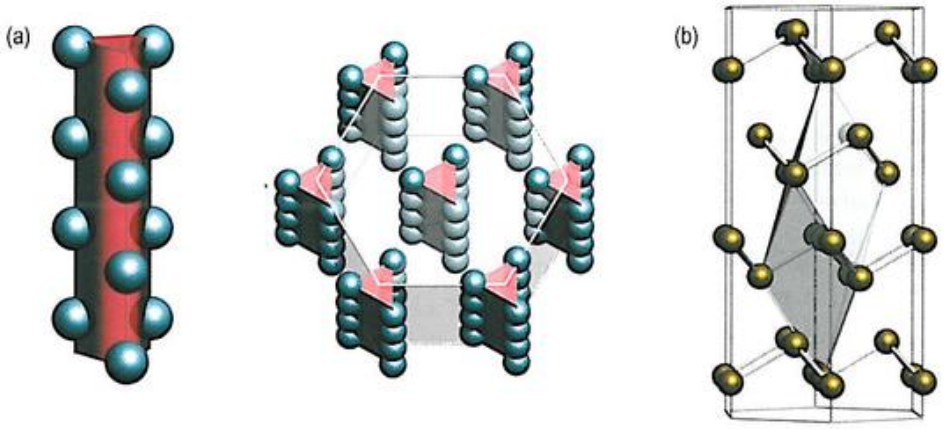


Figura 5.3. (a) Estructura cristalina del telurio, que muestra (izquierda) una cadena en espiral de átomos de Te enmarcada en un prisma de base triangular y (derecha) los prismas triangulares se ordenan a su vez dando lugar a una celdilla hexagonal. Las fuerzas que mantienen unidas las distintas espirales son de tipo secundario. (b) Estructura cristalina del arsénico, que muestra las capas plegadas de átomos agrupadas y apiladas formando un prisma hexagonal (la celdilla romboédrica se ha señalado en el interior del prisma).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Por otro lado, los átomos de P, As, Sb y Bi (grupo 15) tienen una tendencia a cristalizar en capas plegadas y débilmente unidas entre sí (Figura 5.3b). Con esta ordenación, cada átomo se une covalentemente a otros tres vecinos (acorde con su valencia 3) situados en las posiciones marcadas por la direccionalidad de los enlaces.

Aunque las moléculas son generalmente agregados de átomos unidos por enlaces covalentes, también es posible formar moléculas a partir de agregados atómicos unidos por enlace iónico (primario, como el covalente). Si este es el caso, para que el agregado pueda considerarse una molécula, este ha de ser eléctricamente neutro (lo que significa que la carga catiónica es igual al producto de la carga aniónica por el número de coordinación). Al igual que las moléculas covalentes, las moléculas iónicas se mantienen unidas entre sí por fuerzas secundarias.

Un buen ejemplo de una molécula iónica la constituye el compuesto SiF_4. La ionicidad del enlace Si–F puede estimarse en un 70 % y la relación de tamaños indica una coordinación tetraédrica en la que el ion Si^{4+} se sitúa en el centro del tetraedro y los cuatro iones F^-, en cada uno de los vértices del tetraedro. El conjunto es eléctricamente neutro y tiene entidad propia. Debido a las fuerzas secundarias que se ejercen entre sí, estas moléculas se ordenan, a su vez, en las posiciones propias de una red CCC.

Como se ha dicho en el Capítulo 4, el talco y la caolinita son también cristales moleculares. Las unidades básicas de estos materiales son filosilicatos con todos sus enlaces completamente saturados. Cada una de estas láminas constituye una molécula y la fuerza que mantiene unidas a las distintas láminas es estrictamente de naturaleza secundaria.

En el *talco*, $Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$ (Figura 5.4a), las cargas dentro de una lámina se encuentran simétricamente distribuidas respecto al plano central de la misma, de ahí que, si se añaden a este material moléculas polares como las del agua, no se produzca interacción con ellas.

Un caso parecido, pero no idéntico, se presenta con las arcillas como la *caolinita*, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ (Figura 5.4b), la *bentonita* y la *vermiculita*. Todas ellas están constituidas por filosilicatos completamente saturados, de modo que cada lámina constituye una auténtica molécula. El resultado es que estas arcillas son blandas, fácilmente hidratables y pueden intercambiar iones orgánicos e inorgánicos. Lo que hace posible la hidratación de estas sustancias radica, como se observa en la Figura 5.4b, en la polaridad de cada una de las láminas, entre las que pueden entrar, adecuadamente orientadas, moléculas polares como las del agua. Las arcillas son materiales moleculares, pero tras el proceso de *cocción*, se altera su enlace y se convierten en materiales cerámicos. El mecanismo de hidratación deja entonces de ser posible

Pero, si bien, como ya se ha visto, los materiales moleculares pueden adoptar una gran diversidad de estructuras cristalinas en estado sólido, no siempre es en este estado en el que más nos interesan los materiales moleculares.

La diversidad originada en el estado líquido de estos materiales es tan vasta que buena parte de la Química se ocupa de su estudio. Aquí solo vamos a plantear una muestra de dicha diversidad para luego centrarnos en el estudio de los grupos de materiales moleculares con especial interés tecnológico: nos referimos a los denominados *geles moleculares*, a los conocidos como *cristales líquidos* y a las formas moleculares del carbono, entre las que se incluyen el *grafito* y los *fullerenos*.

En primer lugar, haremos una revisión de los aspectos más destacables de las soluciones líquidas moleculares.

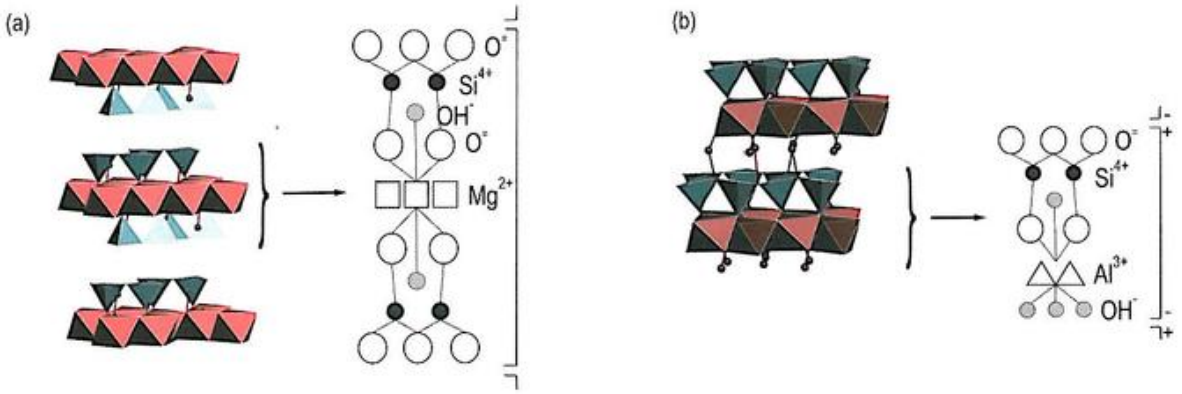


Figura 5.4. Cristales moleculares basados en silicatos laminares: (a) talco, $Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$; (b) caolinita, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, y esquemas representativos de los mismos. Los tetraedros de color verdeazulado, agrupados en forma de láminas, representan los grupos $(Si_2O_5)^{2-}$. Cada lámina puede considerarse una molécula iónica.

5.2. Soluciones líquidas moleculares

Comenzaremos describiendo las posibles soluciones líquidas moleculares. Aun cuando el estado final sea líquido, el material que actúa como soluto no tiene por qué estar en estado líquido; los líquidos moleculares pueden disolver líquidos, sólidos e incluso gases.

5.2.1. Soluciones de gases en líquidos moleculares

Los gases se interpenetran de forma ilimitada y sin ninguna dificultad aparente. Ello es posible ya que existe muy poca interacción entre sus moléculas componentes, especialmente si están a baja presión. Esta casi ausencia de interacciones hace que cualquier mezcla de dos o más gases se comporte casi exactamente como indican las leyes del *gas ideal*, lo que quiere decir que, si conocemos la cantidad presente de cada uno de ellos y la presión y la temperatura a la que se halla sometida la mezcla, podremos calcular la densidad y otros detalles más sutiles como la cantidad de calor necesaria para producir un incremento determinado de temperatura (o sea, su *capacidad calorífica*) y la facilidad para conducir el calor (esto es, su *conductividad térmica*). Los cálculos coincidirán casi exactamente con las cantidades determinadas experimentalmente. Incluso una mezcla de muchos gases sigue siendo un sistema *relativamente simple* desde el punto de vista teórico.

Pero la situación se complica bastante si lo que queremos es introducir un gas en el seno de un líquido. Como tanto las moléculas del gas como las del líquido son partículas móviles, parece perfectamente posible que algunas moléculas del gas puedan alojarse en los espacios que quedan libres entre las partículas del líquido y que tal proceso se vea favorecido por el aumento de presión. No obstante, la experiencia indica que la mayor parte de los gases son muy poco solubles en los líquidos. Si se piensa bien, no se trata de nada sorprendente puesto que las partículas de un gas se mueven con demasiada rapidez como para que las fuerzas de atracción que ejercen sobre ellas las partículas del líquido logren retenerlas.

No obstante, puede suceder que la interacción entre las moléculas de un gas y las de un líquido sea más poderosa que la propia interacción entre las partículas del líquido. En tal caso, la tendencia a mezclarse se potencia y el líquido disolverá una considerable cantidad de gas.

En este sentido, la naturaleza polar de las moléculas de agua, con su alta concentración de electrones alrededor de los átomos de oxígeno, hace que estas interaccionen fuertemente con las moléculas de diversos gases, lo que favorece su disolución. Por ejemplo, el gas denominado *cloruro de hidrógeno* (HCl) es extraordinariamente soluble en el agua porque las dos sustancias interaccionan con muchísima intensidad. En una molécula de HCl, la nube electrónica está distorsionada y desplazada hacia el núcleo de cloro, por lo que la molécula resulta ser fuertemente *polar*. El extremo de la molécula que contiene el hidrógeno tiene una pequeña carga positiva, que puede ser atraída por el átomo de oxígeno de una molécula de agua vecina. La molécula de cloruro de hidrógeno puede llegar a romperse, dando entonces, por un lado, un ion positivo H_3O^+ (conocido como *hidronio*) y, por otro, uno negativo Cl^- (Figura 5.5a), cada uno de los cuales interacciona con más moléculas de agua y se rodea de ellas. Una mezcla *saturada* de agua y cloruro de hidrógeno (esto es, una mezcla en la que ya no es posible disolver más cloruro de hidrógeno) contiene aproximadamente un ion cloruro por cada cuatro moléculas de agua. Esta disolución es extraordinariamente *ácida* y se conoce como *ácido clorhídrico*.

Las moléculas de amoniaco (NH_3) poseen asimismo una alta concentración de electrones alrededor de sus átomos de nitrógeno, por lo que interaccionan fuertemente con las moléculas de agua hasta el punto de romperlas según la reacción: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$. El protón H^+ se une entonces al NH_3 y produce NH_4^+ (ion amonio), y el ion hidróxido (OH^-) queda libre en disolución. De ahí que el amoniaco también se mezcle con el agua muy fácilmente (Figura 5.5b). La solución así obtenida, concentrada en OH^-, se denomina *básica*[1].

Una molécula de *dióxido de carbono* (CO_2), cuando se encuentra cerca de una molécula de agua, la atrapa y, reorganizando sus átomos, forma una molécula distinta, de *ácido carbónico*, $OC(OH)_2$ (Figura 5.5c). La molécula de ácido carbónico, también polar, interacciona con más moléculas de agua y se mezcla libremente con ellas. El dióxido de carbono es mucho más soluble en el agua que los otros gases que constituyen el aire porque es el que más fuertemente interacciona con esta.

5.2.2. Soluciones de líquidos moleculares

Dado que las moléculas de los líquidos tienen libertad de movimiento, cuando dos líquidos se ponen en contacto, tenderán a mezclarse entre sí. Dicha tendencia se ve mermada por la fuerza de cohesión de cada uno de los dos componentes y, por el contrario, se ve favorecida por las fuerzas de atracción que actúan entre las partículas de los dos líquidos.

Las sustancias moleculares constituidas por moléculas no polares (o poco polares) son prácticamente insolubles en

[1] Estas soluciones ácidas y básicas no solo se obtienen por disolución de gases en líquidos, sino también de sustancias líquidas y sólidas. Además, los efectos de ambos tipos de soluciones se *neutralizan* cuando se mezclan, por un proceso bastante sencillo: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

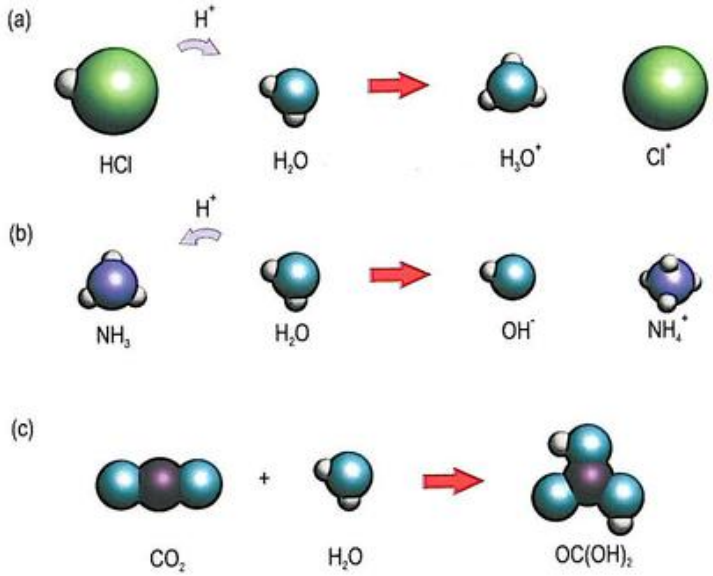


Figura 5.5. Productos de la reacción de diferentes compuestos con moléculas de agua. (a) El HCl reacciona con el agua transfiriéndole protones H^+. (b) El NH_3, en cambio, acepta un protón que roba a una molécula de agua. (c) El CO_2, por otro lado, incorpora toda una molécula de agua y reorganiza completamente sus átomos.

disolventes polares como el agua, pero se disuelven bien en disolventes no polares (o poco polares) como los disolventes orgánicos. Por otro lado, las sustancias polares son más solubles en agua, sobre todo, si pueden formar puentes de hidrógeno con ella. Dicho de modo solemne: «Lo semejante disuelve a lo semejante».

El metanol (o alcohol metílico, CH_3OH) y el agua se mezclan en cualquier proporción porque sus moléculas son de tamaños similares y contienen grupos hidroxilos (–OH) con nubes electrónicas permanentemente distorsionadas. Las fuerzas que actúan entre dos moléculas de agua, dos de metanol o una de cada sustancia, son del mismo tipo ya que tienen su origen en la polaridad de las moléculas (Figura 5.6a). Sin embargo, el agua no se mezcla lo más mínimo con el benceno (Figura 5.6b) porque las fuerzas que actúan en estos dos tipos de líquidos son de naturaleza muy diferente. Si intenta mezclarse agitando enérgicamente benceno con agua, el resultado es una *emulsión* consistente en gotitas de un líquido suspendidas en el seno del otro. Después de cierto tiempo, las gotas se unen entre sí y los líquidos se segregan en dos capas separadas. En cambio, el benceno se disuelve perfectamente, por ejemplo, en bromo (Figura 5.6c). Ambas sustancias son apolares y ello explica su mutua solubilidad.

Todo ello se debe a que la disolución solo es posible si las fuerzas de atracción que ejercen las moléculas del soluto entre sí y las moléculas del disolvente entre sí son similares en intensidad, de modo que puedan intercambiarse. En caso contrario, las moléculas de la sustancia a disolver y las

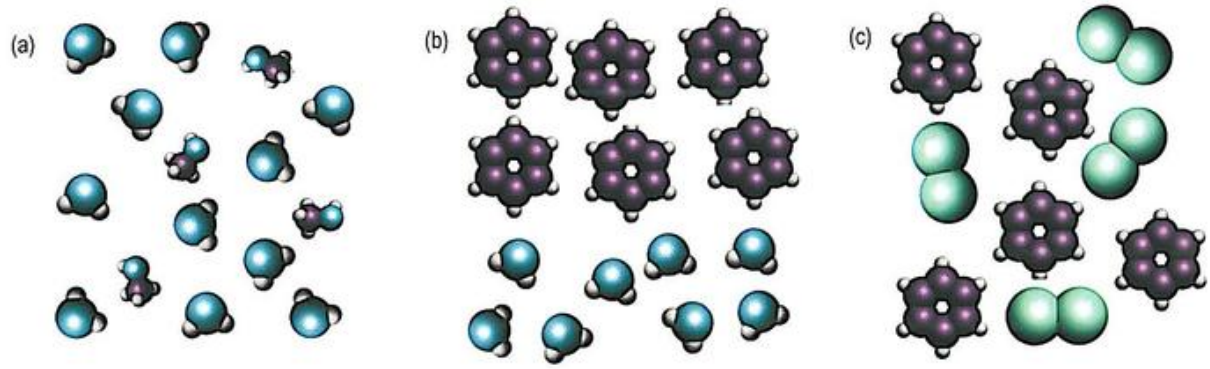


Figura 5.6. (a) El agua (polar) disuelve muy bien el metanol, CH_3OH (polar), que forma enlace de hidrógeno con sus moléculas. (b) El agua (polar) no disuelve el benceno, C_6H_6 (apolar), que queda flotando sobre ella. (c) El bromo, Br_2 (apolar), puede disolverse bien en benceno (apolar).

del disolvente tienden a quedar en grupos distintos, es decir, a segregarse y a impedir la disolución. Pero puede suceder también que, al mezclar dos líquidos distintos, sus moléculas interaccionen mucho más fuertemente que las moléculas de cada líquido por separado, se dice entonces que los dos líquidos *reaccionan*. Así, el agua reacciona con tanta virulencia con el *ácido sulfúrico* concentrado que, en el proceso, se desprende una gran cantidad de calor. (Esta es la razón por la que, cuando diluimos este ácido, es imprescindible que lo vertamos lentamente sobre el agua ya que, si vertiéramos el agua sobre el ácido, la cantidad de calor que se generaría sería suficiente como para que el ácido hirviera y, probablemente, saliera eyectado hacia la cara del experimentador). En vista de la atracción que experimentan entre sí estos dos líquidos, no resulta sorprendente que sea factible mezclarlos en cualquier proporción.

Algunas parejas de líquidos, sin embargo, solo se mezclan entre sí cuando uno de ellos se halla presente en mucha mayor cantidad que el otro *(solubilidad parcial)*. Eso es lo que ocurre, precisamente, con el agua y el fenol (C_6H_5OH). Las moléculas de ambas sustancias tienen en común el hecho de ser polares, debido a la presencia del grupo –OH, aunque difieren mucho en su tamaño. En el agua, este grupo se encuentra unido a un átomo de hidrógeno, mientras que, en el fenol, lo está a un anillo bencénico (Figura 5.7).

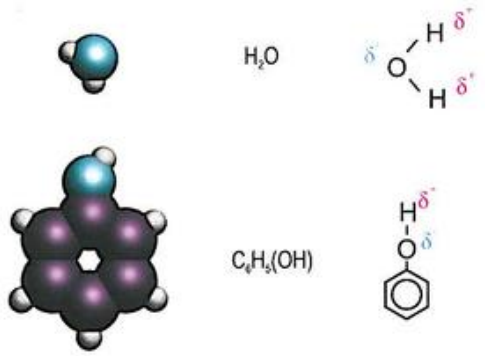


Figura 5.7. Molécula de agua y de fenol.

Por todo ello, resulta posible mezclar pequeñas cantidades de agua con una gran cantidad de fenol, y viceversa, pero, si intentamos mezclar cantidades aproximadamente iguales de ambos, se forma una emulsión de aspecto lechoso.

No es difícil, en este contexto, justificar por qué diferentes hidrocarburos líquidos, pese a estar constituidos por moléculas de diferente longitud, se disuelven entre sí con suma facilidad y son, sin embargo, completamente inmiscibles en agua. Un hidrocarburo del tipo *alcano* (saturado o, más genéricamente, *parafina*) está constituido por moléculas que responden a la expresión: H– $(CH_2)_n$ –H, donde el valor de n indica la longitud de la molécula. Para $n \leq 4$, los alcanos resultantes son gaseosos en condiciones ordinarias; para el caso $6 \leq n \leq 16$ (que es el rango en el que se mueven los hidrocarburos que constituyen la gasolina), son líquidos, y de ahí en adelante ($n > 16$), sólidos de aspecto céreo. La *cera de parafina* no es más que una mezcla de hidrocarburos saturados de cadena larga (entre 26 y 30 carbonos cada una). La Figura 5.8 muestra un esquema de la molécula de octano ($n = 8$).

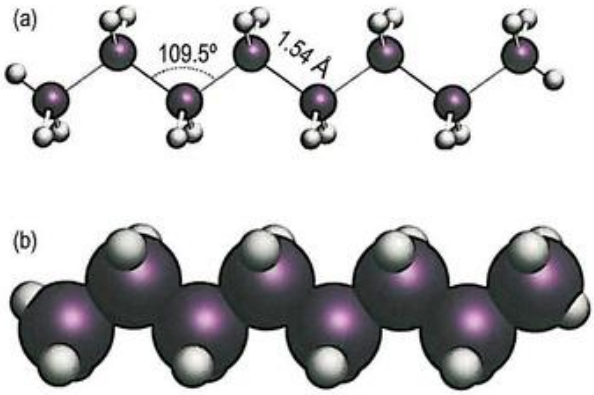


Figura 5.8. (a) Modelo de alambres de una molécula de octano. (b) Modelo de esferas de la misma molécula.

Los alcanos, y en general todos los hidrocarburos, son compuestos prácticamente apolares y, por ello, son insolubles en agua, pero perfectamente solubles en otros hidrocarburos. Una razón similar es la causa de la mutua solubilidad de aceites y grasas y de la absoluta inmiscibilidad en agua. Los aceites y grasas están constituidos por moléculas de *ácidos grasos*. Estos son cadenas más o menos largas de carbonos que responden a la fórmula[2]: H– $(CH_2)_n$ –COOH, donde la mayor o menor longitud de la cadena depende del valor de n. La Figura 5.9 representa esquemáticamente una molécula arbitraria de este tipo. (En realidad, los aceites y grasas suelen estar constituidos por moléculas compuestas a su vez por varias moléculas de ácidos grasos unidas dos a dos por puentes covalentes, que se denominan *enlaces cruzados*)[3].

Lo importante de una molécula de ácido graso es que posee dos zonas con comportamientos claramente opuestos. Tal como se aprecia en la Figura 5.9 b, lo que podría llamarse la *cola* de la molécula tiene un comportamiento *lipófilo*

[2] Esto corresponde al tipo de ácidos grasos denominados *saturados*. Hay, además, un segundo tipo de ácidos grasos, denominados *insaturados*, en todo similares a los anteriores, salvo por la diferencia de que algunos de los enlaces carbono-carbono pueden ser dobles (lo que lleva aparejado la pérdida de algunos hidrógenos laterales).

[3] Los ácidos grasos que constituyen los aceites son del tipo saturados, en tanto que los que constituyen las grasas son del tipo insaturado. La mayor tortuosidad de las cadenas de estas últimas, algo que favorece su probabilidad de enredo, se traduce, a nivel macroscópico, en una mayor viscosidad. Es por esto que las grasas a temperatura ambiente suelen ser sólidas, en tanto que los aceites, líquidos.

© Ediciones Paraninfo

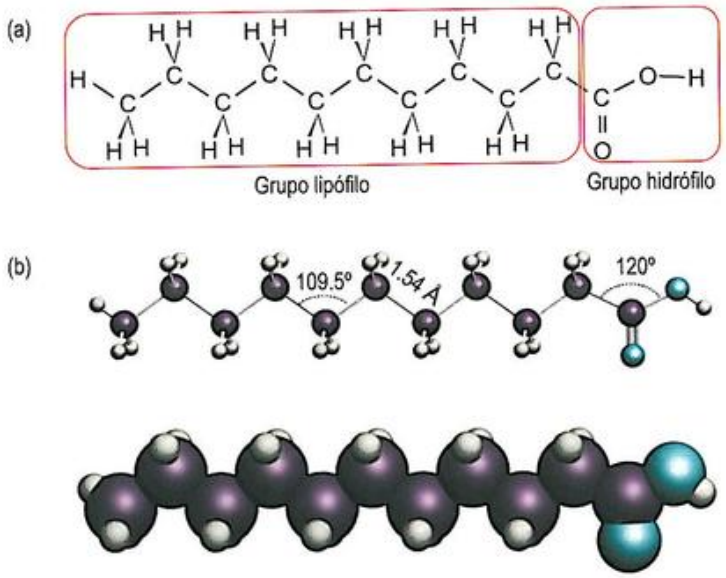


Figura 5.9. (a) Fórmula desarrollada de un ácido graso (ácido cáprico), con identificación del diferente comportamiento de la molécula. (b) Estructura de alambres y modelo de bolas de la misma molécula.

(y, por tanto, **hidrófobo**), esto es, que atrae a moléculas del mismo tipo y repele a las moléculas del agua (polares); por otro lado, lo que podríamos llamar la *cabeza* de la molécula (el llamado **grupo carboxilo** –COOH) exhibe, por el contrario, un comportamiento **hidrófilo**, por lo que atraerá a las moléculas de agua.

Como resultado de este comportamiento dual, las distintas moléculas de ácidos grasos de dos aceites diferentes se mezclan con facilidad unas con otras, por lo que los dos aceites se disuelven mutuamente. Pero, al situar ácidos grasos en el agua, estos se disponen orientando sus grupos hidrófilos hacia las moléculas de agua y sus grupos lipófilos lo más alejados de estas. El resultado es la segregación y la ausencia de miscibilidad.

Es factible predecir con mucha exactitud cómo se comporta una mezcla de dos alcanos líquidos, especialmente si ambos poseen moléculas de cadena larga. La situación no es tan simple como en un gas porque, obviamente, existe mucha más interacción entre las moléculas de un líquido que entre las de un gas. No obstante, en este caso, los dos tipos de moléculas son tan parecidos que la interacción entre ellas será probablemente similar a la que se produce entre las de cada uno de los líquidos puros. Los alcanos líquidos, al igual que los gases, se mezclan en cualquier proporción. Si sabemos cómo se comporta cada uno de los líquidos puros y qué cantidad de cada uno de ellos hemos mezclado, podremos establecer con exactitud la densidad de la mezcla y más aún: sus puntos de ebullición y congelación, la resistencia que presentará al fluir (esto es, su *viscosidad*) e incluso el ángulo con el que una luz de un color determinado se desviará cuando pase del aire al líquido (esto es su *índice de refracción*).

Por el contrario, la mayor parte de las mezclas que contienen agua se comportan de una forma muy distinta. Si ha de mezclarse una sustancia con agua, sus moléculas deben interaccionar con las del agua más poderosamente que las fuerzas de atracción entre las propias moléculas de agua. De ahí que sea mucho más difícil predecir adecuadamente cómo se comportarán las mezclas acuosas. Por ejemplo, cuando se mezcla alcohol con agua, el volumen final es sorprendentemente menor que la suma de los dos volúmenes iniciales: la interacción entre los dos tipos de moléculas origina que se dispongan más juntas en la mezcla que en cada líquido por separado. Así pues, las propiedades finales de la mezcla habrán de determinarse necesariamente por vía experimental (o, en todo caso, mediante complejos modelos teóricos).

5.2.3. Disolución de sólidos en un líquido

Si queremos que las partículas de un sólido se mezclen con las de un líquido, las fuerzas que mantienen unida la estructura sólida deben ser superadas por la conjunción de la tendencia al mezclado y por la interacción entre las partículas de sólido y las de líquido.

Los líquidos que no interaccionan fuertemente con otros líquidos, como el benceno o el tetracloruro de carbono, con frecuencia disuelven los sólidos moleculares. Como las moléculas de tales sólidos se hallan unidas muy débilmente en-

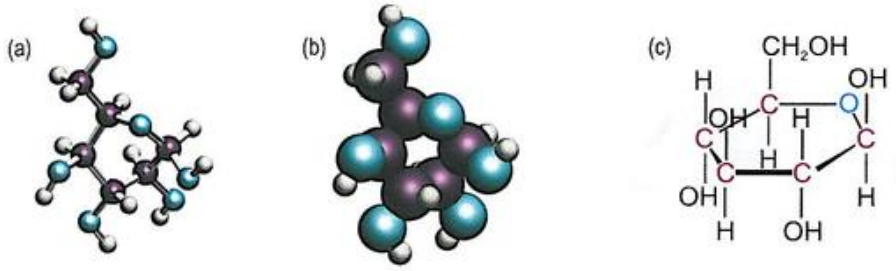


Figura 5.10. (a) Modelo de alambres de una molécula de glucosa. (b) Modelo de esferas de la misma molécula. (c) Representación esquemática de la misma molécula.

tre sí, la tendencia a mezclarse basta para dispersarlas. Los sólidos blandos, como, por ejemplo, la *cera* y el *yodo*, que funden o subliman a bajas temperaturas, son solubles en benceno y en tetracloruro de carbono.

Los cristales de *glucosa*[4] son también sólidos moleculares. No obstante, las fuerzas de atracción entre las moléculas de glucosa sólida son mucho más intensas que las que unen los cristales de yodo o de cera porque cada molécula de azúcar contiene varios grupos polares (Figura 5.10). Pero la fuerza de atracción entre las moléculas de glucosa se encuentra parcialmente compensada por las fuerzas entre moléculas de glucosa y las de agua. La tendencia a la mezcla hace el resto, de ahí que la glucosa (como otros azúcares) se disuelva en agua.

Los metales son normalmente solubles en otros metales fundidos, pero algunos de ellos también se disuelven en amoniaco líquido, que interacciona tanto con los iones del metal como con los electrones del «gas». Los átomos en los metales se encuentran unidos con suficiente firmeza como para resistir el efecto de los disolventes convencionales (el amoniaco, por tanto, representa una excepción).

El enlace covalente de los sólidos covalentes reticulares es tan fuerte que son extremadamente resistentes a cualquier sustancia disolvente. Por ejemplo, el diamante y el cuarzo son dos de las sustancias menos solubles de entre todas las conocidas.

La mayor parte de los cerámicos iónicos, como el NaCl, se disuelven en agua porque sus iones interaccionan con las moléculas de esta, al menos con tanta fuerza como interaccionan entre sí. De nuevo, la tendencia a la mezcla hace el resto.

Si ya era difícil predecir el comportamiento de las soluciones de líquidos moleculares, aún más difícil resulta predecir, por ejemplo, cómo se comportará una disolución de azúcar de mesa *(sacarosa)* en agua. Por ejemplo, no es posible calcular la viscosidad por la sola consideración de cómo se comporta cada sustancia por separado. El azúcar es un sólido, por lo que no fluye lo más mínimo. Lo mismo ocurre con la sal. Ahora bien, una disolución de azúcar en agua es mucho más *espesa*, fluye menos que una salmuera concentrada. Cuando una sustancia como el azúcar, o incluso el alcohol, se mezcla con agua, aunque sea en muy pequeñas cantidades, el comportamiento de la mezcla resultante ha de determinarse experimentalmente puesto que no es factible predecirlo a partir del conocimiento de cómo se comportan sus componentes. Pero es todavía más difícil efectuar predicciones acerca de las soluciones que poseen iones disueltos (como el caso de la salmuera que se ha mencionado antes) que sobre las que contienen moléculas.

Pero, ¿de dónde proviene esta dificultad? Obviamente, del complejo comportamiento de los iones o las moléculas una vez que han sido disueltos y se hallan en el seno del disolvente molecular. A continuación, se señalan algunos de estos complejos comportamientos.

Sólidos iónicos

Ya se ha visto que la sal común está formada por una estructura reticular de cationes de sodio y aniones cloruro. Cuando se disuelven en agua, ambos tipos de iones se *hidratan* (Figura 5.11). Los iones sodio, al hallarse cargados positivamente y ser de pequeño tamaño, ejercen una considerable atracción sobre los átomos de oxígeno del agua. De este modo, muy probablemente, cada ion sodio se encuentra rodeado por seis moléculas de agua que, a su vez, interaccionan débilmente con otras moléculas de agua, y estas, con otras vecinas, con una intensidad decreciente a medida que aumenta la distancia a la carga positiva central. Asimismo el ion cloruro interacciona con el agua, pero con una fuerza menor que el ion sodio. La cohorte de moléculas de agua que rodean a los distintos iones dificulta que estos se encuentren y queden de nuevo ligados. Solo si la disolución está muy concentrada, habrá cierta probabilidad de que se aproximen entre sí y permanezcan juntos dos iones de signos opuestos.

[4] Por encontrarse en estado libre en el zumo de la uva, la *glucosa* también es denominada *azúcar de uva*.

© Ediciones Paraninfo

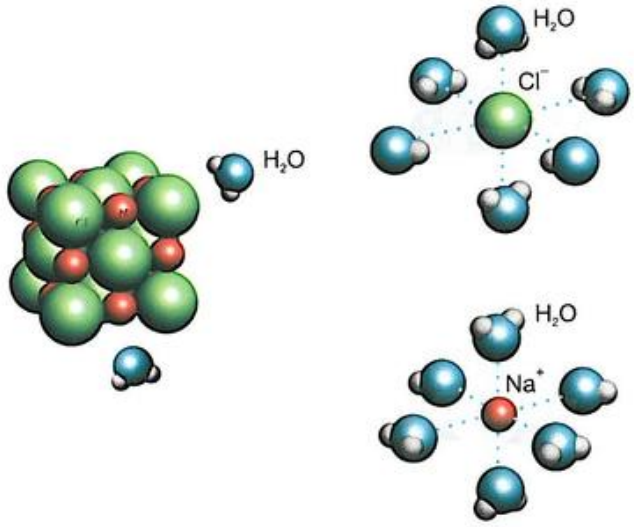


Figura 5.11. Proceso de disolución en agua de un cristal de NaCl y comportamiento de los iones una vez disueltos. La orientación de las moléculas de agua varía según se aproximen a un ion Cl^- o a un ion Na^+.

El sulfato de cobre ($CuSO_4$) se disuelve en agua y da una disolución de color azul pálido, que se emplea como fungicida. Este color se debe a los iones de cobre hidratados (Cu^{2+}), con seis moléculas de agua rodeando a cada ion metálico (Figura 5.12a). Los iones cobre y los iones sulfato (SO_4^{2-}) tienen una carga doble, por lo que la atracción entre ambos es mucho más intensa que entre los iones cloruro y los iones sodio de una disolución salina de concentración análoga y, por tanto, la proporción entre unidades (Cu^{2+} SO_4^{2-}) e iones separados es mucho más alta en la disolución de sulfato de cobre.

Las moléculas de agua que se encuentran alrededor de un ion cobre hidratado pueden ser reemplazadas no solo por iones sulfato, sino también por una amplia variedad de iones cargados negativamente o incluso por moléculas neutras. Por ejemplo, si se añade a una disolución de sulfato de cobre algo de disolución de amoniaco, cambia el color a un azul mucho más intenso porque parte de las moléculas de agua que rodeaban al ion cobre han sido reemplazadas por moléculas de amoniaco (Figura 5.12b).

El ion Cu^{2+} puede estar rodeado hasta por cuatro moléculas de amoniaco, todas ellas en el mismo plano. El número concreto de tales moléculas depende de la concentración de amoniaco sin combinar en la disolución. Existe, en este caso, un amplio abanico de posibilidades de variación porque no todos los iones de cobre tienen por qué tener el mismo número de moléculas de amoniaco unidas a ellos.

Si se añade ácido clorhídrico concentrado a una disolución de sulfato de cobre, pueden reemplazarse hasta cuatro de las moléculas de agua que rodean al ion cobre por iones cloruro, con lo que la disolución adquiere un color verde. Como el ion cloruro tiene carga opuesta al ion cobre hidratado, la carga final del grupo que contiene cobre será positiva (en Cu^{2+} y $CuCl^+$), cero (en los agregados de $CuCl_2$) o negativa (en $CuCl_3^-$ y $CuCl_4^{2-}$). Lógicamente, el número de iones cloruro que se unen al ion cobre dependerá de la concentración de los iones cloruro libres en la disolución.

Cuando se añaden algunas sustancias a una disolución que contiene iones metálicos hidratados, tales sustancias originan que el líquido se vuelva lechoso, lo que significa que se han formado pequeñas partículas de sólido en lugar de los iones o moléculas que se encontraban antes mezcladas libremente con el agua. Por ejemplo, si se añade *hidrogenocarbonato sódico* a una disolución de sulfato de cobre, la muestra se torna de color verde y adquiere un aspecto lechoso. Esta opacidad se debe a un gran número de partículas de *carbonato de cobre* sólido, producidas por la combinación de iones cobre e iones carbonato. Si se deja reposar la mezcla, el sólido sedimenta en el fondo.

Sólidos moleculares

Las disoluciones que contienen moléculas muy grandes disueltas se comportan de forma muy distinta a las disoluciones que contienen pequeñas moléculas o iones. La masa de, por ejemplo, las moléculas de almidón, la de las proteínas de una clara de huevo o las de algún plástico sintético disuelto en benceno pueden llegar a ser escandalosamente grandes y superar perfectamente la masa de diez mil átomos de hidrógeno.

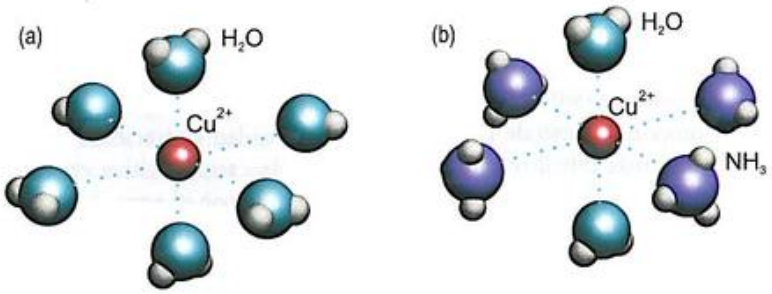


Figura 5.12. (a) El ion cobre, Cu^{2+}, unido a seis moléculas de agua forma un catión complejo. (b) Cuatro moléculas de amoniaco reemplazan a cuatro de agua.

Evidentemente, por efecto de la gravedad terrestre, estas moléculas tenderán a sedimentar con una tendencia que será tanto mayor cuanto más pesadas sean. Sin embargo, incluso con las grandes moléculas, el efecto de la gravedad logra compensarse por el incesante golpeteo de las moléculas pequeñas que rodean a las grandes. Solo, mediante centrifugación, será posible lograr la sedimentación. Puede obtenerse considerable información acerca del tamaño de las grandes moléculas si medimos la dispersión de la luz y el movimiento de sus partículas cuando se centrifugan a elevada velocidad.

La mayor parte de disoluciones que contienen grandes moléculas son viscosas y fluyen muy lentamente. Su velocidad depende del tamaño de las partículas disueltas, así como de su forma. Si el tamaño de tales partículas se conoce bien, la velocidad de fluencia de la disolución nos aportará información acerca de la morfología de las partículas (si son esferoidales o largas, si se hallan enmarañadas, etc.).

Pero las moléculas en disolución pueden tener otros comportamientos más sutiles, como los observados con detergentes, jabones y disoluciones espumantes. Las disoluciones de estas sustancias en agua forman espumas con mucha mayor facilidad cuando se agitan y se mezclan con aire y tienen la sorprendente virtud de hacer solubles las sustancias grasientas u oleosas en disoluciones acuosas.

Los jabones contienen moléculas con un esqueleto de en torno a una decena de átomos de carbono y con una estructura similar a la de los alcanos. El extremo de la cadena que contiene el grupo carboxilo ha perdido un átomo de hidrógeno. La molécula queda así con un exceso de carga negativa (es, a todos los efectos, un ion) que, en el sólido, es compensada por un catión positivo Na^+ (Figura 5.13). (Este grupo final, en lugar de tratarse de –COONa, también podría ser el grupo $-SO_3Na$).

Cuando esta sustancia se disuelve en agua, los iones sodio positivos (Na^+) se hidratan y dispersan por el agua. La parte restante de la molécula tiene una carga negativa en el extremo del oxígeno, con lo que este grupo se hidrata y atrae otras moléculas de agua. La cola de la molécula iónica, formada por grupos $-CH_2-$, ofrece muy poca atracción por parte del agua y su presencia solo perturba la atracción que tienen entre sí las moléculas de agua de su alrededor. Es esto, precisamente, lo que hace que la molécula ionizada sea detergente y se vea simultáneamente atraída por el agua en su extremo cargado y repelida por esta en su extremo no cargado. Si se sitúa en la superficie del agua, esta molécula satisface a la vez ambas tendencias opuestas: el extremo cargado está en contacto con el agua y la cadena lipófila (hidrófoba), con el aire, donde se halla mejor ubicada que en el agua (Figura 5.14a).

Cuanto mayor sea la superficie de la disolución, tanto mayor número de moléculas ionizadas de detergente se coloca en esta posición superficial. La presencia de espuma, que no es más que un conjunto de muchas burbujas, incrementa el área superficial, lo que proporciona mejor acomodo a las moléculas de jabón. Por lo tanto, cuando agitamos una disolución de detergente en el aire, se forma fácilmente espuma. Con el tiempo, la espuma va desapareciendo, pero con mucha más lentitud que las burbujas de aire en el agua pura. Si hay más moléculas de detergente que las que caben en la superficie, algunas se mezclarán libremente con las moléculas de agua en el seno del líquido. Ahora bien, si la concen-

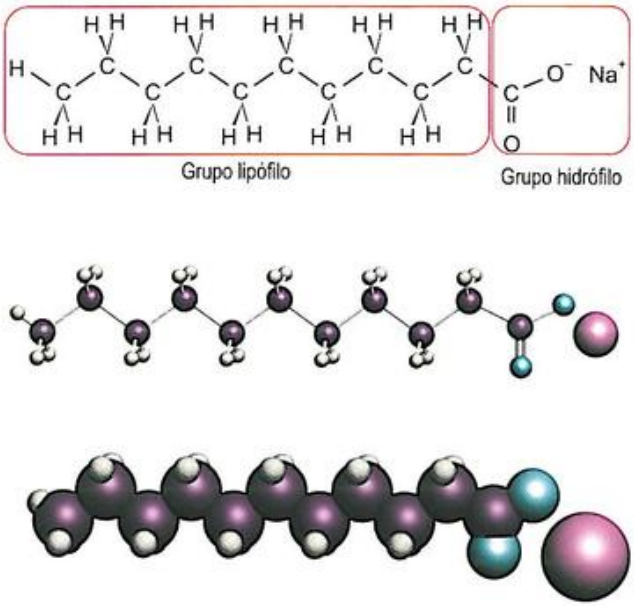


Figura 5.13. Estructura de un jabón típico. En el sólido, la carga negativa está compensada por un ion adyacente Na^+. En disolución, tanto los iones sodio como los átomos de oxígeno del ion del jabón se unen al agua.

© Ediciones Paraninfo

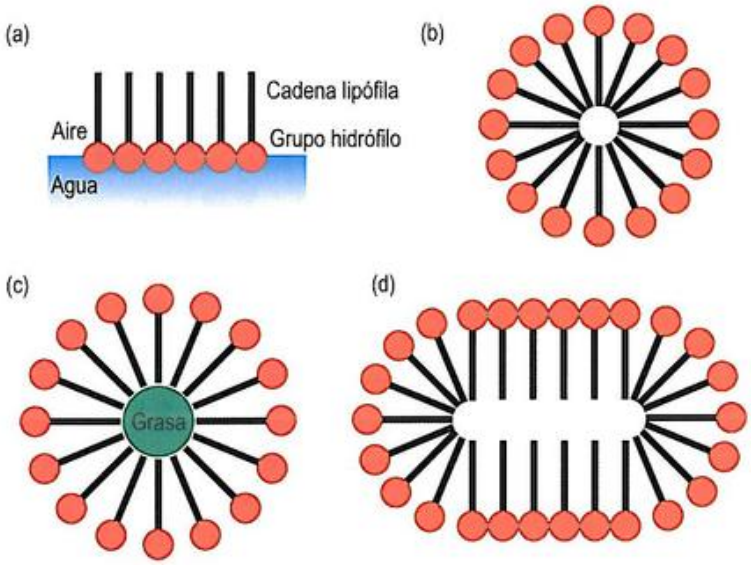


Figura 5.14. (a) Disposición en la superficie del agua de las moléculas de jabón, solo los grupos hidrófilos se mantienen adosados a la superficie del agua. (b) Agregado *(micela)* de moléculas de jabón en una disolución acuosa diluida. (c) Estos agregados pueden incorporar otros tipos de moléculas, como, por ejemplo, moléculas de hidrocarburos, o envolver agregados oleosos (lo que constituye la acción limpiadora del jabón). (d) Formación de una estructura en bocadillo: estructura crucial en el desarrollo de la vida pues es la base de las membranas celulares.

tración de detergente se incrementa, sus moléculas se unen en forma de grupos esféricos *(micelas)* de aproximadamente cien unidades. Los extremos cargados de cada ion se colocan en la superficie de la esfera y las puntas de las cadenas de carbono, en el interior (Figura 5.14b). El exterior de la esfera se ve intensamente atraído por el agua que la rodea y protege a la disolución de la influencia perturbadora de las cadenas de carbono. Tales cadenas se atraen entre sí y atraerán asimismo a otras sustancias lipófilas que haya en la disolución. Cualquier impureza de tipo aceitoso puede ser atrapada por las cadenas de carbono en el interior de la esfera. De esta forma, las disoluciones jabonosas disuelven las grasas (Figura 5.14c). En disoluciones muy concentradas de detergentes, las moléculas ionizadas se sitúan en una forma parecida a la estructura de los bocadillos (Figura 5.14d); una estructura compleja que permitió el desarrollo de las primeras membranas celulares y el desarrollo de la vida.

5.3. Cristales líquidos

Los **cristales líquidos** son materiales moleculares en los que, incluso en estado líquido, sus moléculas constituyentes presentan cierto grado de ordenamiento. Debido a ello, ocupan una posición intermedia entre los sólidos monocristalinos *(anisótropos)* y los líquidos comunes *(isótropos)*. Los cristales líquidos son fluidos como los líquidos, pero, por otro lado, exhiben propiedades anisótropas como los cristales.

Documentados por primera vez por el botánico F. Reinitzer en 1888, hoy en día, se conocen cientos de cristales líquidos: una importante proporción de ellos son sustancias orgánicas con moléculas, normalmente, de formas alargadas[5] que interaccionan entre sí de modo que puedan llegar a ordenarse. Dicha interacción obedece al carácter dipolar de la propia molécula, lo que la convierte en algo así como una pequeña brújula, pero en relación al campo eléctrico y no al magnético (algo similar al comportamiento de las moléculas de ácidos grasos o jabones que se ha tratado en el apartado anterior; de hecho, algunos jabones constituyen cristales líquidos). En la Figura 5.15, se muestra la molécula de un cristal líquido bien conocido, el denominado *cianobifenilo*.

La agitación térmica contrarresta en parte la interacción molecular que alinea las moléculas: su efecto caótico se intensifica al aumentar la temperatura y, cuando es suficientemente alto, el orden desaparece. El estado intermedio que representa la estructura ordenada de un cristal líquido se mantiene durante todo el intervalo de temperaturas comprendido entre el punto de fusión y el punto de transición en el que el cristal líquido se convierte en un líquido isótropo, en el cual el orden ha desaparecido. Lógicamente, ese es el rango de temperaturas que suscita mayor interés tecnológico.

[5] También los hay con moléculas en forma de discos. A los que poseen moléculas alargadas, se los denomina *calamíticos* y, *discóticos* a los que poseen moléculas en forma de disco.

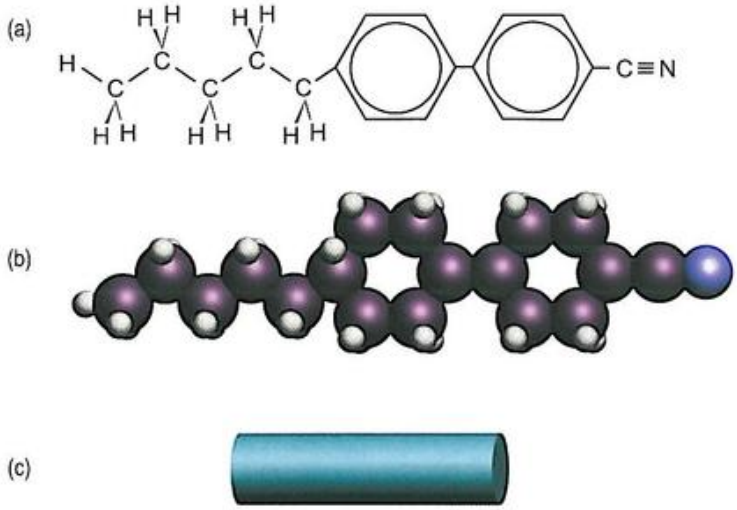


Figura 5.15. (a) Fórmula esquemática del cianobifenilo. Los dos anillos corresponden a grupos bencénicos y el radical –C≡N es el grupo denominado *ciano*. (b) Modelo de esferas para la misma molécula. (c) Representación esquemática habitual de este tipo de moléculas.

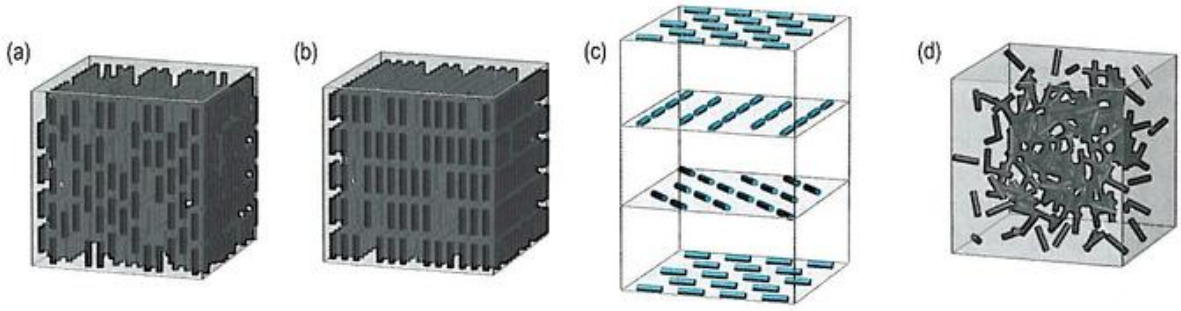


Figura 5.16. Representación esquemática de la disposición molecular de un cristal líquido: (a) esméctico, (b) nemático y (c) colestérico. (d) Representación esquemática de un líquido molecular.

Basándose en la estructura, los cristales líquidos pueden clasificarse en tres grupos: *nemáticos*, *esmécticos* y *colestéricos* (Figura 5.16).

En los **cristales líquidos nemáticos**[6], los ejes mayores de las moléculas están alineados según una dirección preferente, que se denomina *eje óptico*, pero distribuidas aleatoriamente en el espacio, de modo que no forman planos (Figura 5.16a). Son los cristales líquidos más parecidos a los líquidos convencionales porque, en ellos, el grado de ordenamiento es el más bajo. No hay ningún orden en la posición de las moléculas, tan solo en su orientación. Las moléculas son libres de moverse en todas las direcciones, pero solo pueden rotar sobre su eje mayor.

En los **cristales líquidos esmécticos**[7], las moléculas forman capas paralelas que pueden deslizarse, con relativa facilidad, unas sobre otras. Dentro de cada capa, el orden posicional no está asegurado, aunque se disponen siempre de modo perpendicular a la lámina que están constituyendo (Figura 5.16b). Las moléculas tienen libertad para rotar sobre sus ejes mayores y para moverse dentro de una capa concreta, pero no de saltar a otra diferente.

En los **cristales líquidos colestéricos** (Figura 5.16c), la estructura es más compleja, con moléculas ordenadas según una espiral espacial. Las largas moléculas forman capas paralelas con la estructura de un cristal esméctico, pero la dirección de la orientación preferente varía suavemente de una capa a otra y se forma una espiral bien definida.

[6] Del término griego *nematos*, que significa «en forma de hilo, filiforme».

[7] Del término griego *esmectikós*, que significa «jabonoso».

© Ediciones Paraninfo

El orden orientacional de la disposición molecular es responsable de las propiedades anisótropas de los cristales líquidos. Si a ello se une que su estructura es fácilmente alterable bajo la acción de la presión, campos eléctricos o cambios de temperatura, se entiende por qué los cristales líquidos son una fuente continua de aplicaciones tecnológicas. Se estudiarán algunas de ellas en el Capítulo 21 cuando abordemos el estudio de las propiedades ópticas de los materiales. (Véase la Nota 5.1 para una breve introducción al «reino» de estas singulares propiedades).

5.4. Geles moleculares

Los **geles** (del término latino *gelatus*, que significa «congelado, inmóvil») son mezclas de sólidos y líquidos (y, a veces, de sólidos y gases), en los cuales sus componentes están mezclados en escala tan fina que el material se comporta como si fuera un sólido no cristalino. Naturalmente, estamos aquí interesados exclusivamente en aquellos geles en los que todos sus componentes (incluyendo el sólido) son materiales moleculares. (Un gel molecular, viene a ser, pues, un material molecular compuesto).

Por lo general, los geles sólido-líquidos están constituidos por una suspensión coloidal de partículas sólidas[8] en un líquido, en el que estas forman una especie de red que encierra al líquido y confiere al conjunto cierto grado de rigidez[9]. El proceso por el cual se forma un gel se denomina **gelificación**.

Quizá, el ejemplo de gel más próximo sea la *gelatina* comestible, elaborada con moléculas proteínicas. El armazón que estas largas moléculas originan mantiene retenidas a las moléculas de agua, que es el constituyente líquido. Otro ejemplo de gel molecular es el *agar*, de uso habitual como medio de cultivo en el laboratorio. Pero, quizá, el gel molecular más complejo y de mayor importancia ingenieril sea el *asfalto*, que es, en esencia, una mezcla de hidrocarburos de elevada masa molecular en el seno de un fondo oleoso. A temperatura ambiente, el asfalto es demasiado viscoso como para ser considerado un verdadero gel. Una forma de hacerlo más gelatinoso e incrementar su temperatura de ablandamiento consiste en inyectarle aire caliente (a unos 200 °C). Esto provoca la oxidación de los aceites y otros residuos del asfalto, lo que le confiere también mayor elasticidad y una estructura de armazón más definida. (El asfalto así tratado se denomina *asfalto soplado*).

En los cables de fibra óptica, se utiliza una gelatina derivada del petróleo para envolver una o varias fibras. Este gel sirve para lubricar y favorecer la flexibilidad de las fibras en el interior del cable, así como para evitar el contacto con agua en caso de agrietamiento.

Reemplazando el líquido con gas, es posible crear **aerogeles**, materiales con propiedades excepcionales como densidades muy bajas, elevada porosidad y excelente aislamiento térmico (Figura 5.17).

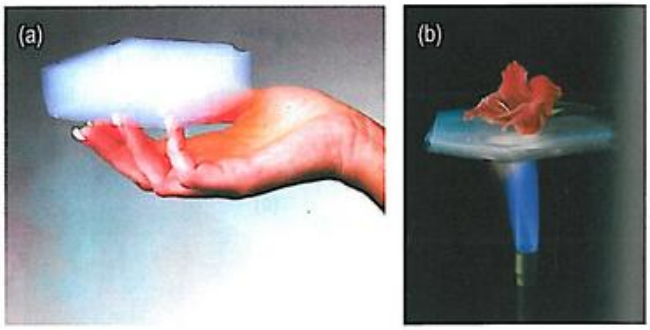


Figura 5.17. (a) Pieza de aerogel. (b) La flor no se consume bajo el fuego del mechero debido a las propiedades aislantes del aerogel. Fuente: NASA (http://stardust.jpl.nasa.gov/photo/aerogel.html).

5.5. Las formas moleculares del carbono

Además del diamante, el carbono puede cristalizar bajo formas diferentes. Una de ellas, el **grafito**, es conocida desde la Antigüedad, pero las otras, conocidas como **fullerenos**, son de descubrimiento mucho más reciente y han despertado un universo de interesantes aplicaciones. Estrictamente hablando, todas ellas forman cristales moleculares[10]. Como se verá a continuación, la principal diferencia entre el grafito y los fullerenos es que el primero está constituido por moléculas laminares, mientras que los segundos se forman con moléculas más o menos cerradas.

[8] Se definen como *coloidales* aquellas partículas cuyas dimensiones son, en promedio, menores de 100 nm. Una suspensión coloidal está formada por muchas de tales partículas, dispersadas uniformemente en el seno de un líquido y que no presentan tendencia a sedimentar o a coagular.

[9] En el capítulo siguiente, dedicado a los materiales poliméricos encontrará cierta semejanza entre esta estructura y la de los denominados *termoestables*. No obstante, en el caso de los geles moleculares, sus moléculas constituyentes nunca alcanzarán las descomunales longitudes (en términos atómicos) de las cadenas poliméricas.

[10] Desgraciadamente, no se ha acuñado ningún término que designe globalmente a las formas moleculares del carbono (grafito y fullerenos o cualquier otra nueva variedad). A falta de uno, sugerimos el nombre de *carbónidos*.

5.5.1. Grafito, grafeno y grafino

El grafito es una forma alotrópica del carbono, estable a temperaturas y presiones bajas. A diferencia del diamante, en el grafito (Figura 5.18), los átomos de carbono forman anillos de seis lados, que se unen entre sí como si fuesen baldosas hexagonales y dan lugar a láminas planas. Cada una de estas láminas se denomina **grafeno**. Cada átomo de carbono tiene entonces tres vecinos cercanos, dispuestos en ángulos de 120°, y con cada uno de los cuales comparte un par de electrones. El cuarto electrón de valencia de cada átomo se encuentra también enlazado, pero de forma más débil y no localizada, lo que da lugar a estructuras de enlaces resonantes. Son estos electrones deslocalizados los que permiten la conducción eléctrica a lo largo de una lámina y los responsables del color negro con brillo metálico característico del grafito.

Las distintas láminas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas de atracción son solo ligeramente superiores a las fuerzas de cohesión de los líquidos, de lo que resulta que la distancia entre lámina y lámina sea más del doble de la distancia de enlace entre átomos de carbono en la lámina. Estas fuerzas son tan débiles que no resulta difícil que las láminas deslicen unas sobre otras. Esta propiedad permite que el grafito se utilice como lubricante y para fabricar minas de lápices (la mayor o menor dureza de estas no depende del grafito, sino del contenido de arcilla con la que se mezcle: cuanto más blanda sea una mina, mayor proporción de grafito contiene). La naturaleza del enlace entre láminas explica también por qué el grafito es mal conductor de la electricidad en la dirección perpendicular a las láminas: la distancia entre ellas es demasiado grande como para permitir el salto y tránsito de electrones.

Además de la estructura cristalina descrita, pueden encontrarse referencias a la existencia de un grafito, llamado *amorfo*, que posee mayor densidad que la *antracita* (carbón mineral de alta pureza formado también a base de carbono). Dicho material no solo suele estar formado por cristales muy pequeños, sino que, además, las láminas de grafeno que lo constituyen son paralelas entre sí, pero están desorientadas unas respecto a otras; como resultado de lo cual, no existe orden tridimensional de largo alcance.

Digamos, por último, que el grafito ha venido clasificándose tradicionalmente como un *material cerámico*. Ello se debe a que, a diferencia de la mayoría de materiales moleculares, el punto de fusión del grafito puede alcanzar los 2 200 °C (a ello se debe que sea un candidato excelente como material refractario para resistencias eléctricas). El gran tamaño de las láminas de grafeno incrementa la intensidad de las fuerzas secundarias que las mantienen unidas (la intensidad de estas fuerzas aumenta con la masa molecular), pero, sobre todo, el elevado punto de fusión obedece a la gran fortaleza del enlace covalente que une los átomos de carbono de las propias láminas.

El grafeno podría no ser la única estructura plana formada por átomos de carbono. Otra estructura (o mejor estructuras) designadas bajo el nombre genérico de **grafino** ya fueron postuladas teóricamente desde hace años. Si en el grafeno, los enlaces que unen carbono con carbono son simples o dobles, respetando un patrón hexagonal, en el *grafino* algunos enlaces son simples, y mayoritariamente dobles o triples, lo que abre el abanico de posibles estructuras en las que no siempre subyace un patrón hexagonal. La Figura 5.19 compara la estructura del grafeno con las de dos posibles variedades de grafino.

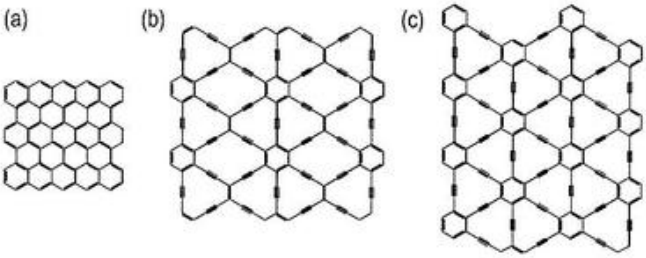


Figura 5.19. (a) Grafeno, (b) y (c) dos posibles estructuras de grafino.

El grafeno es hoy día objeto de intensísima investigación debido al hecho de que en esta estructura, los electrones se

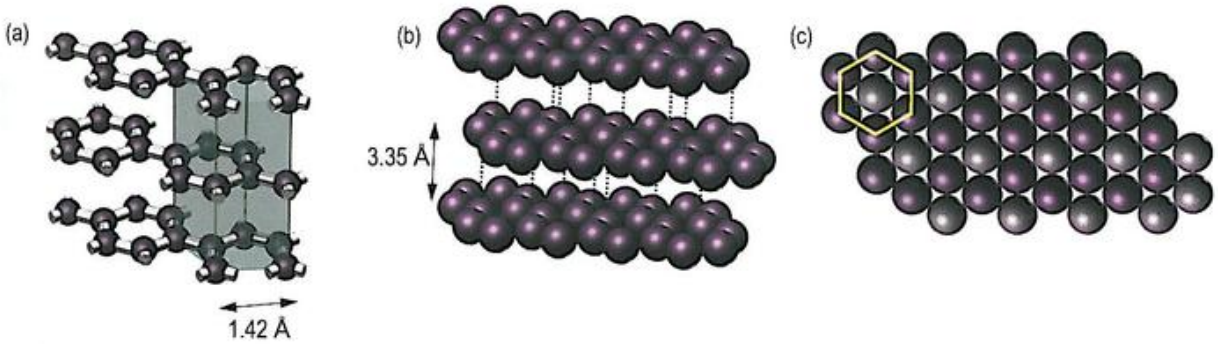


Figura 5.18. (a) Celdilla unidad de la estructura cristalina del grafito (representada en modelo de alambres), (b) modelo de esferas duras y (c) vista en proyección de dos láminas de grafito (representadas en distintos tonos para mayor claridad).

© Ediciones Paraninfo

comporten como si no tuvieran masa, por lo que pueden viajar a gran velocidad. Ello lo convierte en un candidato magnífico para múltiples aplicaciones en el campo de la electrónica (por ejemplo, para diseñar transistores y otros componentes electrónicos mucho más rápidos que los actuales).

Recientes simulaciones por ordenador, señalan que también en el grafino los electrones pueden viajar a enormes velocidades, pero en una única dirección; una característica que lo vuelve más atractivo si cabe, por ejemplo, para el diseño de diodos y transistores. Será necesario sintetizarlo en laboratorio para probar si se confirman estas espectaculares predicciones.

5.5.2. Fullerenos

Son un conjunto de formas alotrópicas del carbono, diferentes del diamante y del grafito. Fueron descubiertos por primera vez en 1985 por los investigadores R. Curl, H. Kroto y R. Smalley, aunque su existencia ya fue predicha en 1965. Los fullerenos son moléculas huecas con formas esferoidales que contienen desde 32 hasta 960 átomos de carbono, muy estables ya que no poseen enlaces libres, y que dan lugar a sólidos moleculares blandos. El arquetipo de estas moléculas es la denominada *buckminsterfullereno*[11], *buckybola* o *futboleno*, de fórmula C_{60} (Figura 5.20).

Esta molécula, extraordinariamente estable, es la molécula más redonda que puede existir y tiene un diámetro del orden del nanómetro (0.71 nm, para ser más exactos). Constituye otro prodigio la naturaleza el enlace que la hace posible: en una molécula de C_{60}, cada átomo de carbono entabla enlace covalente con tres vecinos. Los ángulos de enlace, sin embargo, no son siempre iguales (108° en los pentágonos y 120° en los hexágonos). Ello solo es posible gracias a una mezcla de hibridaciones sp^2 y sp^3. A pesar de ello, la longitud de enlace, estimada en 1.54 Å, es la misma que la característica de las láminas de grafito (solo constituido por hexágonos).

Otras moléculas esferoidales (pero no esferas perfectas) son la C_{32}, la C_{40}, la C_{50}, la C_{58}, la C_{70} y los fullerenos gigantes C_{240}, C_{540} y C_{960} (Figura 5.21). Cada una de estas moléculas es una red hexagonal que se cierra sobre sí misma, para lo cual son necesarios también cierto número de pentágonos (12, exactamente, independientemente del fullereno, como demostró Euler mediante argumentos geométricos). El futboleno tiene 20 hexágonos y el C_{70} tiene 25, pero ambos tienen 12 pentágonos.

Pero la variabilidad de estas estructuras no termina aquí. Por ejemplo, en el interior de los fullerenos esferoidales, es posible introducir cationes metálicos (Figura 5.22a), que alteran drásticamente su comportamiento electrónico. Igualmente, es posible anidar esferoides formando estructuras de varias capas (Figura 5.22b). También es posible enlazar una molécula de fullereno a otra molécula (Figura 5.22c) o unir a cada átomo de la buckybola un átomo de hidrógeno para dar lugar a la molécula $C_{60}H_{60}$. Si, en lugar del átomo de hidrógeno, es un átomo de flúor el que se enlaza, la molécula resultante ($C_{60}F_{60}$), por su estructura enormemente estable y cerrada, podría tener una importancia tecnológica fundamental como excepcional lubricante. Las posibilidades son amplísimas.

Mas la importancia de los fullerenos no reside exclusivamente en sus curiosas estructuras, sino en las propiedades de los materiales macroscópicos a los que pueden dar lugar. En este sentido, el futboleno cristaliza según una red de Bravais CCC (Figura 5.23) denominada **fullerita**[12].

[11] En honor al arquitecto R. Buckminster Fuller, inventor de la cúpula geodésica que recuerda al modelo de alambres de la buckybola. El nombre de *futboleno* procede, lógicamente, de la semejanza con un balón de fútbol de su modelo de alambres. Sin entrar en polémicas, el mérito que se reconoce a Fuller quizá esté injustificado: la forma externa de la buckybola corresponde a uno de los llamados poliedros arquimedianos descritos por Arquímedes. Mucho tiempo después, ya en el siglo XVII, Johannes Kepler volvió a estudiar sus propiedades en su famoso libro *Harmonices Mundi* (*Las armonías del mundo*). Así que, quizá más honestamente, debieran haber sido llamados *arquimedenos* o *keplerenos*.

[12] Perteneciente a la más amplia familia de los *fulléridos*, nombre con el que se designan a todas las formas cristalinas de los fullerenos, dopados o no.

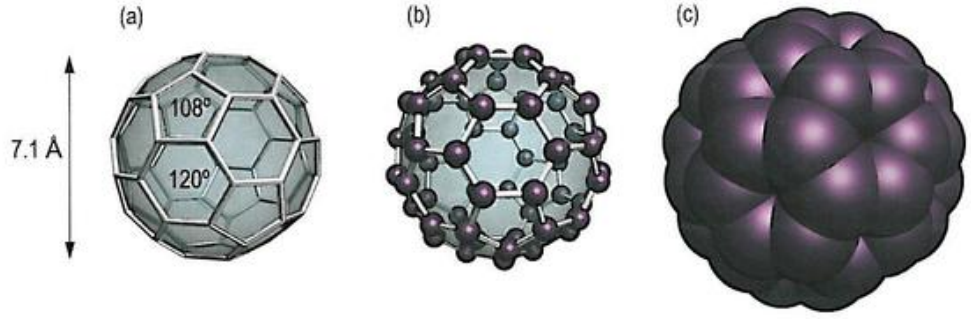


Figura 5.20. Fullereno esférico C_{60}, también conocido como *buckybola*: (a) esqueleto, (b) modelo de alambres y (c) modelo de esferas interpretadas (como es habitual en el enlace covalente). La estructura consta de veinte hexágonos y doce pentágonos. Los pentágonos son necesarios para cerrar la red hexagonal.

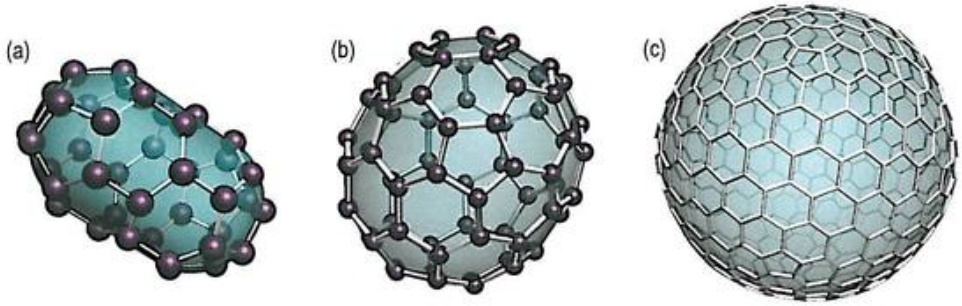


Figura 5.21. Fullerenos esferoidales, modelos de alambres de (a) C_{40}, (b) C_{70} y (c) el esqueleto de C_{540}.

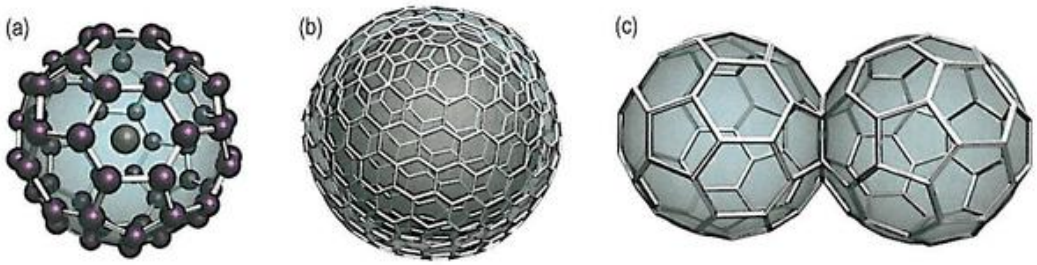


Figura 5.22. Fullerenos a la carta: (a) C_{60} con un átomo metálico en su interior. (b) Esferoides anidados. (c) Dos C_{60} unidos entre sí.

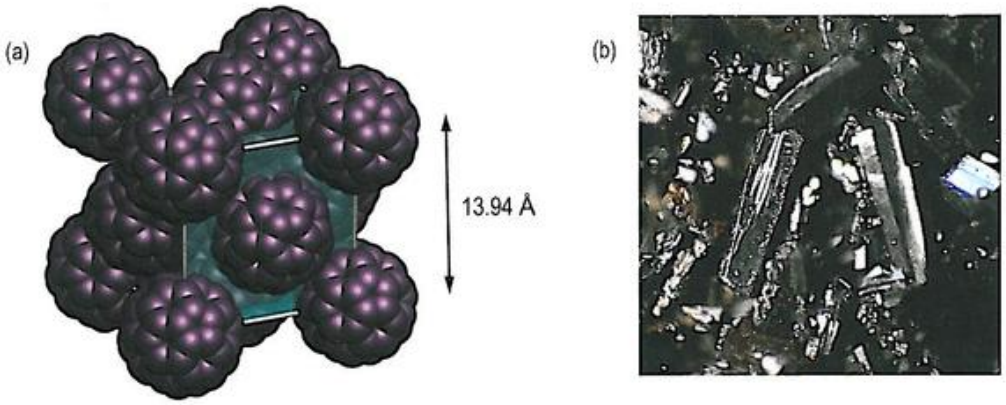


Figura 5.23. (a) El C_{60} sólido cristaliza siguiendo una red CCC. Las moléculas del fullereno se comportan más o menos como esferas perfectas (por efecto de la temperatura, las buckybolas no están en reposo, sino que giran sobre sí mismas continuamente). (b) Aspecto macroscópico de la fullerita de C_{60} (imagen de Gschnaller Jochen, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:C60-Fulleren-kristallin.jpg).

Ejercicio resuelto 5.2

En relación al C_{60}:

a) Calcule el radio del mayor átomo que puede albergar en su interior.

b) Se ha encontrado que el parámetro reticular de la fullerita es de 13.94 Å, determine qué distancia media entre las superficies de las buckybolas.

Datos: r (C) = 0.77 Å y radio de una buckybola = 3.55 Å.

Las fulleritas son blandas como el grafito. Sin embargo, si se comprime su volumen hasta un 70 % del valor inicial, superan en dureza al propio diamante. Sus propiedades eléctricas varían de un extremo a otro en función del compuesto: las fulleritas puras son aislantes; ahora bien, impurificadas con átomos de metales alcalinos, se comportan como semiconductores y hasta como superconductores.

Un ejemplo lo constituye el K_3C_{60}, que presenta propiedades casi metálicas y que puede obtenerse disponiendo las moléculas de C_{60} en las posiciones propias de una red CCC

© Ediciones Paraninfo

y situando átomos de K tanto en los intersticios tetraédricos como en los octaédricos (Figura 5.24). El potasio puede ser reemplazado por rubidio o talio. En cualquiera de estos casos, el material exhibe, a muy bajas temperaturas, propiedades superconductoras.

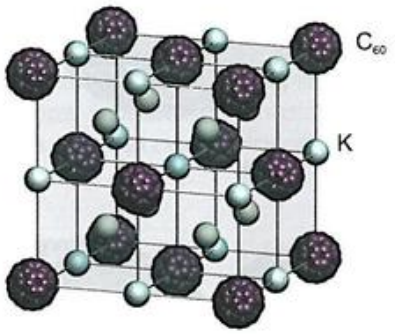


Figura 5.24. Estructura cristalina del compuesto K_3C_{60}, que se convierte en un superconductor cuando se enfría a bajas temperaturas (se representan todos los intersticios ocupados, aunque, en realidad, no siempre ocurre así porque pueden quedar algunos vacíos).

Para construir fullerenos esferoides, son necesarias combinaciones de pentágonos y hexágonos. Si se prescinde de los pentágonos, se obtienen también moléculas estables en forma de cilindros huecos, que se denominan *nanotubos de carbono* (Figura 5.25). Estas moléculas tubulares, constituidas exclusivamente por hexágonos, poseen un diámetro que oscila entre los 0.4 y los 100 nm y su longitud puede alcanzar el valor de milímetros o incluso de centímetros. Pueden estar formados, además, por una o varias capas y sus extremos pueden estar abiertos o cerrados. En caso de permanecer abiertos, los átomos de carbono del extremo se saturan con átomos de hidrógeno u otros grupos químicos. Para su cierre, se requiere medio fullereno esférico como tapadera. Los nanotubos más típicos responden a las fórmulas C_{74}, C_{76} y C_{84}.

En función de si la red discurre paralela al eje del nanotubo o retorcida en espiral en torno a él, y del diámetro del

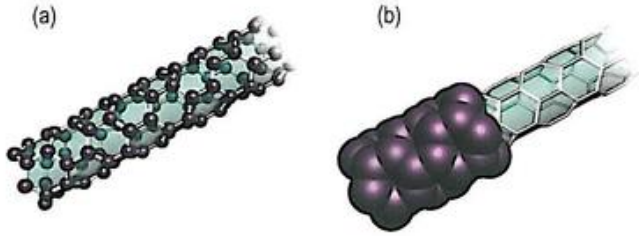


Figura 5.25. Nanotubo de carbono; (a) modelo de alambres y (b) esqueleto y modelo de esferas interpenetradas.

nanotubo, este puede exhibir un comportamiento *conductor* o *semiconductor* (ambos comportamientos se discutirán de forma general en el Bloque 3 de este libro). Además, estas finísimas fibras resisten tensiones mecánicas enormes (de hasta 1.8 TPa = $1.8 \cdot 10^{12}$ Pa) lo que las ha convertido en excelentes candidatas para aplicaciones extremas, como las del ascensor espacial que comentamos en el Capítulo 1. La estructura, además, posee una elevada conductividad térmica en la dirección del tubo, pero escasa en las direcciones radiales.

Los nanotubos han encontrado interesantes aplicaciones como fibras de refuerzo para materiales vítreos o poliméricos (para formar con ellos materiales híbridos). Además de estas inmediatas aplicaciones, hoy en día, se depositan grandes esperanzas en que puedan construirse con ellos paneles solares fotovoltaicos verdaderamente económicos (la actual tecnología, basada en dispositivos de polisilicio, todavía no acaba de resultar económicamente atractiva). La base de estos nuevos diseños es la fabricación de **nanorredes** (Figura 5.26a), entramados de nanotubos dispuestos al azar y soldados unos a otros para formar una lámina de unos cientos de nanómetros de espesor (desde luego, esta lámina ya no sería un material molecular). La *soldadura* de los nanotubos (debida a las altas temperaturas, pero provocada y dirigida por irradiación) podría ser la base de una *fontanería* que permitiría realizar los más insospechados diseños, como muestra la Figura 5.26b.

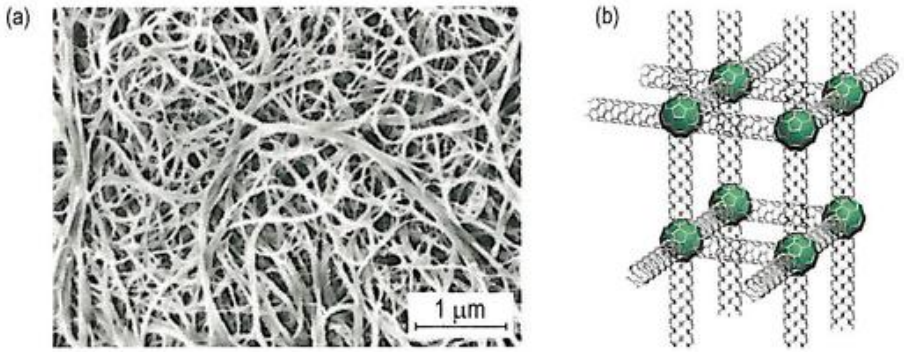


Figura 5.26. (a) Nanorred obtenida por coalescencia de nanotubos de carbono (imagen de Materialscientist, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNTSEM.jpg). (b) *Fontanería* con nanotubos.

PREGUNTAS TIPO TEST

5.1. Los materiales moleculares están formados por moléculas individuales que se unen entre sí por enlaces primarios.
a) Verdadero.
b) Falso.

5.2. Con respecto a los materiales moleculares, en general:
a) Sus puntos de fusión son elevados.
b) Son malos conductores térmicos, pero buenos conductores eléctricos.
c) Son blandos e insolubles en disolventes moleculares.
d) Son blandos y malos conductores eléctricos.

5.3. Los cristales moleculares tienen enlaces primarios entre los átomos que constituyen las moléculas y enlaces secundarios entre estas.
a) Verdadero.
b) Falso.

5.4. Un cristal molecular se denomina de esta manera porque, en él, las subunidades asociadas con cada punto reticular son moléculas.
a) Verdadero.
b) Falso.

5.5. El metano (gas a la temperatura ambiente) tiene una temperatura de fusión baja debido a:
a) La falta de fortaleza del enlace C–H.
b) La repulsión H–H por impedimento estérico.
c) La debilidad del enlace secundario.
d) La escasa diferencia de electronegatividad entre el C y el H.

5.6. Con respecto al talco y a la caolinita:
a) El agua no es capaz de mezclarse con el talco debido al carácter apolar de las láminas que lo conforman.
b) Las cargas en las láminas de caolinita se encuentran simétricamente distribuidas respecto a su plano central.
c) El proceso de cocción de la caolinita no altera el carácter molecular de este material.
d) El talco contiene iones Al^{3+} en su estructura.

5.7. En relación a la interacción de las moléculas de agua con las de otros gases:
a) El HCl es insoluble en el agua por tener este un carácter apolar.
b) Se obtiene NH_4^+ como consecuencia de su interacción con amoniaco.
c) El dióxido de carbono es poco soluble en el agua.
d) El dióxido de carbono es muy soluble en el agua y da lugar a $OC(OH)_3$.

5.8. Las sustancias moleculares constituidas por moléculas polares:
a) No son solubles en disolventes polares.
b) Son más solubles en agua, sobre todo, si pueden formar puentes de hidrógeno.
c) Se disuelven bien en disolventes no polares.
d) Son solubles en disolventes polares y en disolventes no polares.

5.9. Los hidrocarburos líquidos, pese a estar constituidos por moléculas de diferente longitud, se disuelven entre sí con suma facilidad, pero son completamente inmiscibles en agua.
a) Verdadero.
b) Falso.

5.10. Las moléculas de ácidos grasos tienen:
a) Una *cabeza* con comportamiento lipófilo.
b) Una *cola* con comportamiento lipófilo.
c) Una *cola* con comportamiento hidrófilo.

5.11. Señala la respuesta incorrecta en relación a la disolución de metales y cerámicas:
a) Los cerámicos iónicos no se disuelven en agua.
b) Los metales son normalmente solubles en otros metales fundidos.
c) Los sólidos covalentes reticulares son muy resistentes a casi cualquier disolvente.
d) Muchos metales resisten el efecto de los disolventes convencionales, salvo el del amoniaco.

5.12. En relación a las disoluciones que contienen moléculas muy grandes disueltas:
a) Se produce sedimentación simplemente por efecto de la gravedad.
b) Suelen ser poco viscosas.
c) La velocidad de fluencia de la disolución no aporta información acerca de la morfología de las partículas que tenga disueltas.
d) La dispersión de la luz y el movimiento de sus partículas cuando se centrifugan proporcionan información del tamaño de sus moléculas.

PREGUNTAS TIPO TEST

5.13. Los cristales líquidos son materiales moleculares en los que, en estado líquido, sus moléculas constituyentes presentan cierto ordenamiento.
a) Verdadero.
b) Falso.

5.14. Los cristales líquidos:
a) Esmécticos tienen moléculas que forman capas paralelas que pueden deslizarse, con relativa facilidad, unas sobre otras.
b) Colestéricos tienen alineados los ejes mayores de las moléculas según una dirección preferente, que se denomina *eje óptico*.
c) Nemáticos tienen moléculas ordenadas según una espiral espacial.
d) Esmécticos y nemáticos tienen moléculas con libertad para moverse en todas direcciones.

5.15. El asfalto:
a) Puede considerarse un gel tanto a baja como a alta temperatura.
b) Puede incrementar su elasticidad si se le inyecta aire caliente.
c) Es una mezcla de hidrocarburos de baja masa molecular en el seno de un fondo oleoso.
d) Más que un gel puede considerarse un cristal líquido esméctico.

5.16. Los aerogeles son materiales con densidades muy bajas, elevada porosidad y excelente aislamiento térmico.
a) Verdadero.
b) Falso.

5.17. El grafito:
a) También se denomina *grafeno*.
b) Como cualquier otro sólido, no es un buen lubricante.
c) Está compuesto por átomos de carbono que forman láminas planas unidas entre sí por un enlace de carácter secundario.
d) Tiene un punto de fusión muy elevado debido a que todos sus enlaces son de tipo primario.

5.18. En relación a los fullerenos, elija la opción incorrecta:
a) Uno de ellos, conocido como C_{60}, está formado por 60 átomos dispuestos en 20 hexágonos y 12 pentágonos.
b) Un tipo muy importante de fullereno es el nanotubo.
c) Tienen excelentes propiedades mecánicas, pero una densidad muy elevada.

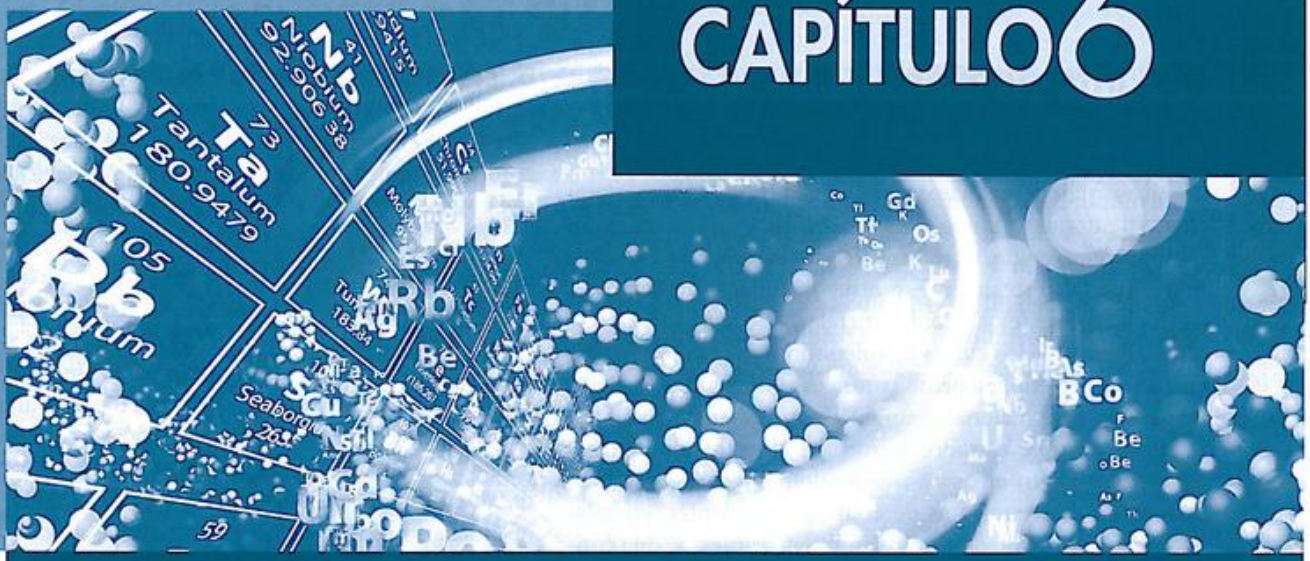
5.19. La fullerita:
a) Es el nombre que recibe el cristal de futboleno.
b) Son duras y llegan a durezas cercanas, aunque inferiores, a las del diamante mediante la compresión.
c) En estado puro, son conductoras.
d) Impurificada con átomos de no metales, se comporta como un semiconductor y hasta como un superconductor.

5.20. Fullerenos como los C_{40}, C_{76} y C_{84} son nanotubos, mientras que los C_{32}, C_{50}, C_{58} y C_{74} son esferoidales.
a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

5.1. (b); **5.2.** (d); **5.3.** (a); **5.4.** (a); **5.5.** (c); **5.6.** (a); **5.7.** (b); **5.8.** (b); **5.9.** (a); **5.10.** (b); **5.11.** (a); **5.12.** (d); **5.13.** (a); **5.14.** (a); **5.15.** (b); **5.16.** (a); **5.17.** (c); **5.18.** (c); **5.19.** (a); **5.20.** (b).

CAPÍTULO 6



La escala atómica de los materiales poliméricos

CONTENIDO

6.1. Introducción
6.2. La polimerización
6.3. Tipos de materiales poliméricos
6.4. Más allá de los polímeros convencionales

RECURSOS DIGITALES

Nota 6.1. Las siliconas
Nota 6.2. El enlace en el etileno y en el polietileno
Nota 6.3. El grado de cristalinidad
Nota 6.4. El fantástico teflón
Nota 6.5. Las gomas sintéticas

Adenda: Breve historia de los materiales poliméricos

© Ediciones Paraninfo

6.1. Introducción

Los materiales poliméricos, entre los que se encuentran los populares **plásticos**, ocupan hoy en día un lugar irreemplazable en nuestra tecnología. En brevísimo tiempo, una legión de materiales poliméricos creados por el hombre ha sustituido, parcial o totalmente, a otros materiales tradicionales como la madera, el vidrio, los metales, el cuero, la lana o la seda (algunos de los cuales también son materiales poliméricos, aunque completamente naturales). Multitud de objetos fabricados con materiales poliméricos (tuberías, juguetes, recipientes, ropa, calzado, carrocerías de vehículos, piezas de aparatos electrónicos y de electrodomésticos, neumáticos, materiales y herramientas de construcción, lentes, embalajes, etc.) invaden hoy todos los ámbitos de nuestra vida cotidiana. Hasta el dinero, en su versión de tarjetas de los cajeros automáticos, ha sucumbido ante esta implacable voracidad. La omnipresencia de los materiales poliméricos ha motivado que muchos de sus nombres técnicos sean conocidos por todos: *polimetacrilato*, *polietileno*, *poliuretano*, *PVC*, *teflón*, *formica*, *baquelita*, entre otros, son nombres que acuden rápidamente a nuestra mente.

La característica común de todos estos materiales es que están constituidos por **polímeros**. Etimológicamente, la palabra *polímero* significa «constituido por muchas partes» y, en verdad, el nombre es apropiado porque los polímeros son moléculas de gran tamaño, con millares de átomos, formadas por repetición de unidades estructurales pequeñas. Pese a esta aparente sencillez estructural, las propiedades físicas de los materiales poliméricos pueden llegar a ser muy diversas debido a la interacción de unas macromoléculas con otras, algo en lo que su enorme tamaño (en términos atómicos, se entiende) juega un importante papel. Aunque la mayor parte de los polímeros son sintéticos, esto es, están creados en un laboratorio, en la naturaleza pueden encontrarse materiales poliméricos que son, y han sido, profusamente utilizados por el hombre. Entre ellos, cabe citar el cuero, el algodón, la madera, la seda y el caucho. Los polímeros desempeñan, además, un importantísimo papel en el lenguaje de la vida: *proteínas*, *ácidos nucleicos* y *carbohidratos* son también macromoléculas de naturaleza polimérica que suelen denominarse *biopolímeros*.

6.2. La polimerización

El proceso por el cual moléculas sencillas (**monómeros**) se unen a través de enlaces covalentes para formar un polímero se denomina **polimerización**. Básicamente, existen dos procedimientos para la producción de polímeros: la **polimerización por adición** y la **polimerización por condensación**. A continuación, se explica en qué consiste cada uno de ellos.

6.2.1. Polimerización por adición

Este proceso puede entenderse fácilmente con el ejemplo de la formación del polímero denominado *polietileno* (PE), que se fabrica a partir del *etileno* (eteno), que es su monómero.

En condiciones ambientales, el etileno $(CH_2 = CH_2)$ es un gas. La molécula de etileno posee un enlace covalente doble entre los átomos de carbono y cuatro enlaces covalentes simples entre los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno. Aunque la reacción de polimerización es exotérmica, el proceso no resulta fácil ni siquiera a temperatura y presión elevadas. Para que pueda llevarse a cabo, se requiere el concurso de sustancias catalizadoras que faciliten la apertura del doble enlace. Cuando este se rompe, los átomos de carbono quedan unidos por un enlace simple y con un electrón disponible para formar nuevos enlaces con otras moléculas monoméricas también activadas:

$$CH_2 = CH_2 \rightarrow -CH_2 - CH_2- \qquad (6.1)$$

El resultado final, tras la adición de muchos monómeros de etileno, es una larga molécula de **polietileno**:

$$[CH_2 = CH_2]_n \rightarrow \cdots - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \underset{H}{\overset{H}{C}} - \cdots \qquad (6.2)$$

Por comodidad, la cadena suele representarse como:

$$H\left\{CH_2 - CH_2\right\}_n H \qquad (6.3a)$$

o, simplemente:

$$\left\{CH_2 - CH_2\right\}_n \qquad (6.3b)$$

donde n es número entero que se denomina **grado de polimerización** y que puede valer varios miles o incluso más. La unidad que se repite (escrita entre corchetes) se suele denominar **mero** o **unidad mérica**.

Ejercicio resuelto 6.1

Compruebe que la polimerización del polietileno es un proceso exotérmico, esto es, que libera calor.

Datos: energías de los enlaces C–H, C–C y C=C, 4.3 eV, 3.6 eV y 6.3 eV, respectivamente.

Con la presencia de catalizadores, el crecimiento de las cadenas en este tipo de polimerización es relativamente rápido y la formación de una cadena de unas 1 000 unidades méricas puede requerir tan solo de 10^{-3} a 10^{-2} s. Pese a esta respetable velocidad, el mecanismo de estas reacciones suele ser complejo y está influido por multitud de factores, no siempre controlables, que son los responsables de que se obtengan cadenas de distintas longitudes. Ello obliga a referirse a la masa molecular del polímero en términos promedios. En términos matemáticos, la **masa molecular promedio**, $\overline{M}$, se expresa como:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{N} f_i M_i \qquad (6.4a)$$

donde M_i representa la masa del polímero i-ésimo y f_i es el factor de ponderación que puede ser tanto una *fracción en masa* como una *fracción numérica*. En cualquier caso, siempre se cumplirá que:

$$\sum_{i=1}^{N} f_i = 1 \qquad (6.4b)$$

La *fracción en masa* ha de entenderse como el cociente entre la masa de una macromolécula dada y la masa total de las macromoléculas consideradas (incluida ella misma). La *fracción numérica*, por el contrario, ha de entenderse como el cociente entre el número de cadenas que tienen una determinada longitud y el número total de cadenas consideradas. El empleo de uno o de otro factor de ponderación no conduce a los mismos resultados. Si $\overline{M}_M$ es la masa molecular obtenida por promedio en masa y $\overline{M}_N$ es la masa molecular obtenida por promedio numérico, entonces, el cociente $\overline{M}_M / \overline{M}_N$, que recibe el nombre de **índice de heterogeneidad** o de **polidispersión**, resulta ser siempre mayor que la unidad. Este parámetro puede resultar de gran utilidad pues es posible establecer relaciones entre su valor y las propiedades finales que exhibe el material. Por ejemplo, cuando dicho índice es mucho mayor que la unidad, la dispersión en la longitud de las cadenas será muy grande, lo que en la mayoría de las situaciones significa que existirá un número significativo de polímeros de pequeña longitud[1]. Esto, entre otras cosas, puede afectar negativamente a la estabilidad térmica del material.

Conocida la masa promedio ($\overline{M}$) de un determinado polímero, el grado de polimerización (el número de subunidades que lo constituyen, n) puede calcularse como:

$$n = \frac{\overline{M}}{m} \qquad (6.5)$$

siendo m, la masa molecular de un mero.

Ejercicio resuelto 6.2

Calcule la masa molecular promedio en número, $\overline{M}_N$, y en masa, $\overline{M}_M$, de una mezcla de polietileno formada por 1 g con un grado de polimerización *(n)* de 5 000, 1 g con un *n* de 7 000 y 2 g con un *n* de 10 000.

Además del polietileno, otros muchos polímeros se fabrican mediante reacciones de adición, como el *PVC*, el *teflón* o el *plexiglás*. Todos ellos son conocidos con el nombre genérico de *poliolefinas*. En la Tabla 6.1, se recogen algunos de los principales polímeros obtenidos por adición, junto a sus respectivos monómeros. Como puede comprobarse, tal como sucedía en el polietileno, la presencia de un doble enlace C = C en los monómeros es la clave para la formación de polímeros por adición.

[1] Esto es una consecuencia del propio proceso de polimerización.

Tabla 6.1. Diferentes tipos de monómeros y polímeros a los que dan lugar mediante procesos de adición.

Monómero			Polímero		
Eteno (etileno)	$CH_2 = CH_2$		Polietileno (PE)	$\left[CH_2 - CH_2 \right]_n$	
Propeno (propileno)	$CH_3CH = CH_2$		Polipropileno (PP)	$\left[\begin{array}{c} CH - CH_2 \\ \vert \\ CH_3 \end{array} \right]_n$	
Cloroeteno (cloruro de vinilo)	$ClCH = CH_2$		Policloruro de vinilo (PVC)	$\left[\begin{array}{c} CH - CH_2 \\ \vert \\ Cl \end{array} \right]_n$	

© Ediciones Paraninfo

Tabla 6.1. Diferentes tipos de monómeros y polímeros a los que dan lugar mediante procesos de adición (continuación).

Monómero			Polímero		
Propenonitrilo (acrilonitrilo)	$CH_2 = CHCN$		Poliacrilonitrilo (PAN) orlón o acrilón	$[CH_2 - CH(CN)]_n$	
Estireno	$C_6H_5 - CH = CH_2$		Poliestireno (PS)	$[CH(C_6H_5) - CH_2]_n$	
Acetato de vinilo	$CH_2 = CH - COOCH_3$		Poliacetato de vinilo (PVA)	$[CH_2 - CH(COOCH_3)]_n$	
Tetrafluoroeteno (tetrafluoro-etileno)	$CF_2 = CF_2$		Politetrafluoro-etileno (PTFE) o teflón	$[CF_2 - CF_2]_n$	
Cloruro de vinilideno	$ClCH = ClCH$		Policloruro de vinilideno (PVDC)	$[CH(Cl) - CH(Cl)]_n$	
Metacrilato de metilo	$CH_2 = C(CH_3) - COOCH_3$		Polimetacrilato de metilo (PMMA)	$[CH_2 - C(CH_3)(COOCH_3)]_n$	
Metil-butadieno (isopreno)	$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$		Poliisopreno	$[CH_2 - C(CH_3) = CH - CH_2]_n$	
Cloropreno	$CH_2 = C(Cl) - CH = CH_2$		Policloropreno	$[CH_2 - C(Cl) = CH - CH_2]_n$	
1,3-dimetil-butadieno	$CH_2 = C(CH_3) - C(CH_3) = CH_2$		Polidimetil-butadieno	$[CH_2 - C(CH_3) = C(CH_3) - CH_2]_n$	

Tal como se aprecia en la Figura 6.1a, atendiendo a la estructura de la unidad mérica del polímero, el PP, el PVC, el PAN, el PS y el PVA pueden considerarse como derivados de la unidad mérica del PE, en la que uno de sus hidrógenos ha sido sustituido por un grupo *metilo* ($-CH_3$), un *anión cloruro* ($-Cl$), un *grupo cianuro* ($-CN$), un *anillo bencénico* ($-C_6H_5$) o un *anión acetato* ($-CH_3COO$), respectivamente. Este origen común justifica el nombre con el que son conocidos conjuntamente: **polímeros de vinilo**.

De un modo similar, el PVDC y el PMMA también pueden considerarse derivados del PE, pero con dos, no solo uno, de los átomos de hidrógenos sustituidos por átomos de cloro, en el primer caso, y un grupo metilo y otro acetato, en el segundo. Ambos polímeros pertenecen a la familia denominada **polímeros de vinilideno** (Figura 6.1b).

Asimismo el teflón respondería a la misma unidad mérica del PE, pero con sus cuatro hidrógenos reemplazados por átomos de cloro (Figura 6.1c).

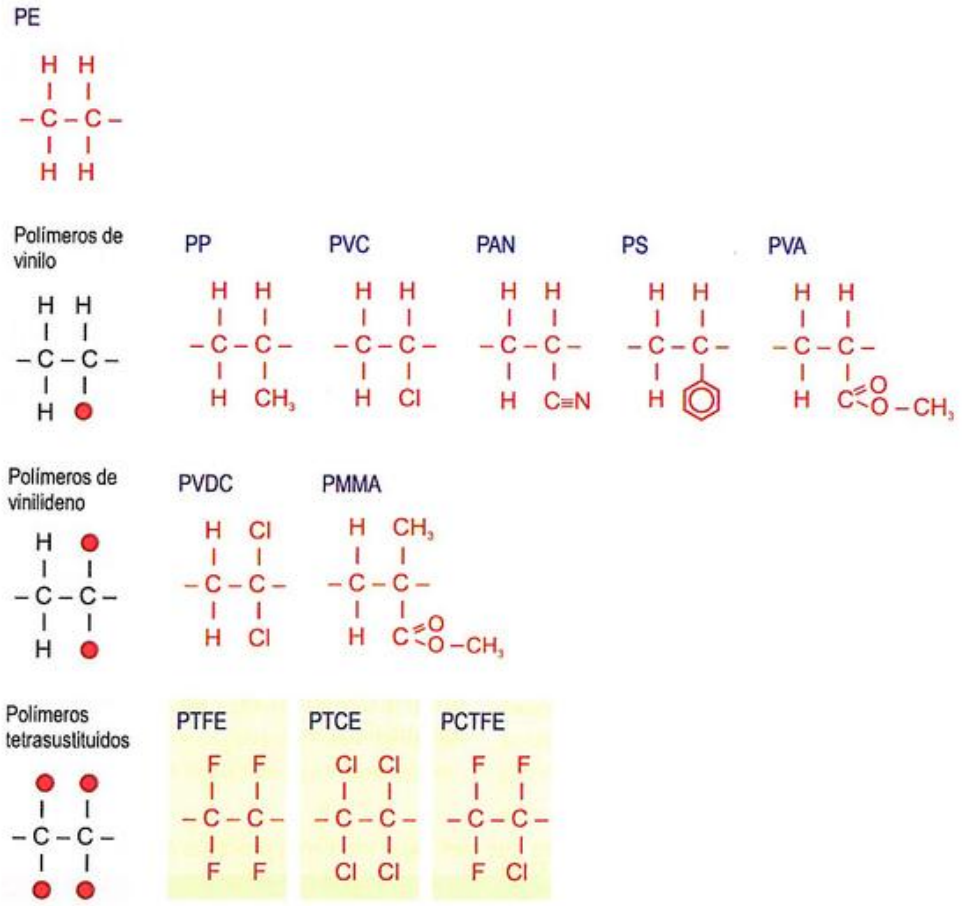
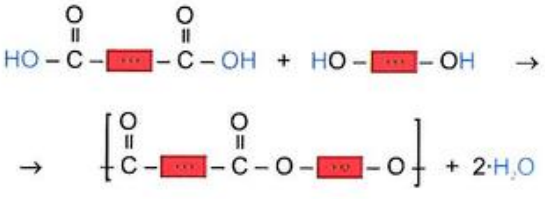


Figura 6.1. Unidades méricas de polímeros que comparten la estructura básica del polietileno. (a) Polímeros de vinilo. (b) Polímeros de vinilideno. (c) Polímeros tetrasustituidos.

6.2.2. Polimerización por condensación

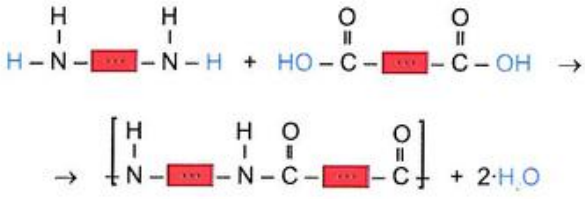
En una reacción de condensación, dos moléculas se combinan y provocan la formación y pérdida de otra molécula pequeña, como agua (H_2O), cloruro de hidrógeno (HCl), un alcohol, etc. Por ejemplo, la reacción de un *diácido* (una molécula que posee dos grupos –COOH) con un *dialcohol* (una molécula que posee dos grupos –OH) da lugar a un polímero que se denomina **poliéster**:



(6.6)

Notesé que de la unión de grupos –OH surgen moléculas de agua, que se desvinculan de la cadena que finalmente condensa: $\left[CO - \square - COO - \square - O \right]_n$. (Los rectángulos rojos representan elementos específicos que varían en cada caso). Este es el proceso por el que se obtiene el popular *tergal*, comercializado también bajo los nombres *dacrón* o *mylar*.

No solo los denominados *poliésteres* se originan por condensación, también lo hacen las denominadas *poliamidas*, a las que pertenecen los populares *nailon* y *kevlar*. Las poliamidas son polímeros de condensación que se forman por reacción entre una *diamina* y un *ácido dicarboxílico*. Esquemáticamente, el proceso sería el siguiente:

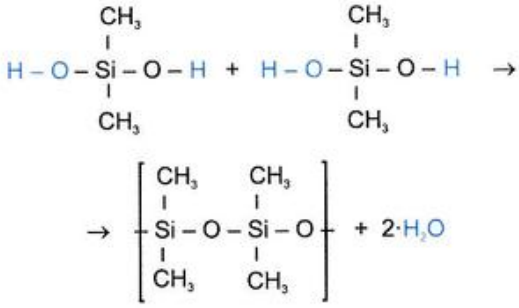


(6.7)

Mención especial merecen las denominadas *siliconas*. Estos polímeros se preparan por condensación de monómeros

© Ediciones Paraninfo

tales como el *dimetilsilanodiol*[2], $(CH_3)_2Si(OH)_2$. La reacción de condensación es la siguiente:



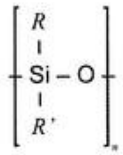
(6.8)

[2] Este *dimetilsilanodiol* también tiene, a su vez, una elaborada ruta de producción. Una posible vía es a través de la reacción entre el *diclorodimetilsilano*, $(CH_3)_2SiCl_2$, y el *agua*, a saber:

$$(CH_3)_2SiCl_2 + 2(H_2O) \rightarrow (CH_3)_2Si(OH)_2 + 2HCl(\uparrow)$$

Proceso en el que, como se ve, se libera el peligroso gas *cloruro de hidrógeno*. Para usos médicos, se desarrolló un proceso en el cual los iones de cloruro del precursor de silano fueron reemplazados por grupos acetatos, de modo que el producto de la reacción del proceso de curado final es el inofensivo ácido acético (el del vinagre).

El polímero anterior, conocido como *polidimetilsiloxano* (PDMS), no es el único de la familia de las siliconas. Una representación más genérica de sus miembros sería la siguiente:



(6.9)

donde R y R' pueden ser simples átomos de hidrógeno, grupos metilo ($-CH_3$, como en el caso anterior), grupos bencénicos ($-C_6H_5$) o grupos orgánicos más complejos. En cualquier caso, como puede verse, la *espina dorsal* de la cadena es típicamente inorgánica pues está constituida por una sucesión de enlaces Si – O, tal como sucede en los silicatos. Esta es la razón por la que estos polímeros poseen una resistencia química y térmica superior a la de los polímeros completamente orgánicos (en los que la cadena se constituye a base de enlaces C – C).

En la Tabla 6.2, se recogen algunos polímeros sintetizados por condensación y los correspondientes monómeros de los que derivan.

Tabla 6.2. Diferentes tipos de monómeros y polímeros a los que dan lugar mediante procesos de condensación.

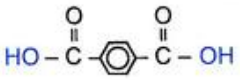
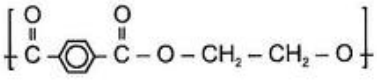
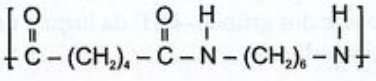
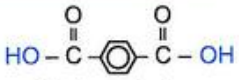
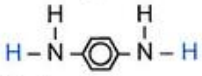
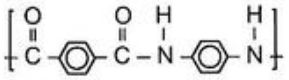
Monómeros		Polímeros
 Ácido tereftálico + $HO-CH_2-CH_2-OH$ 1,2-etanodiol	**Tergal**, **dacrón** o **mylar**, dependiendo de su presentación. Genéricamente, **PET** (*polietilentereftalato* o, a menudo, *poliéster*)	
$HO-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-OH$ 1,6-hexanodiamina + $H-N(H)-(CH_2)_6-N(H)-H$ Ácido hexadioico	**Nailon-6,6** (las cifras 6,6 se refieren al número de carbonos de cada uno de los monómeros)	
 Ácido tereftálico +  1,4-diaminobenceno	**Kevlar**	

Tabla 6.2. Diferentes tipos de monómeros y polímeros a los que dan lugar... (continuación).

Monómeros	Polímeros
$H-O-Si(CH_3)_2-O-H$ Dimetilsilanodiol + $H-O-Si(CH_3)_2-O-H$ Dimetilsilanodiol	Silicona (PDMS) $\left[-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-\right] + 2 \cdot H_2O$

Digamos, por último, que las reacciones de condensación se llevan a cabo a temperaturas elevadas (entre 200 y 300 °C), son mucho más lentas que las reacciones de adición y producen polímeros de longitudes no demasiado largas. Por otra parte, las longitudes de las cadenas también varían de unas a otras, por lo que los conceptos de *masa molecular promedio* e *índice de polidispersión* siguen siendo aquí perfectamente aplicables.

6.2.3. Agentes coadyuvantes

En el proceso de polimerización, a menudo, no solo intervienen las moléculas del monómero, sino también diversos agentes químicos que se añaden con la finalidad de regular el proceso. Entre este tipo de agentes pueden destacarse: los **activadores**, **inhibidores** y **moderadores**.

Los *activadores* son sustancias que dan inicio al proceso de polimerización al activar o romper algún enlace o al ionizar algún grupo funcional. Pueden actuar como **catalizadores** y recuperarse al final de la polimerización o pueden quedar integrados en la molécula de polímero cuya formación han desencadenado. Por ejemplo, los *peróxidos orgánicos* son buenos activadores de los procesos de adición.

Los *inhibidores* son agentes que se unen a las moléculas de monómero e impiden o disminuyen la polimerización. Suelen agregarse a los recipientes que contienen el monómero para evitar la polimerización espontánea durante su almacenamiento o transporte. Se usan para este fin diversas *aminas* ($R-N<^{R'}_{R''}$), *alcoholes* (R – OH), y quinonas[3].

[3] Las *quinonas* son dicetonas cíclicas dietilénicas que derivan de un hidrocarburo aromático por sustitución de dos grupos –CH= por –CO–. Una cetona es un compuesto del tipo $R-C<^{O}_{R'}$.

Los *moderadores* actúan fragmentando la cadena de polímero en crecimiento y creando nuevos puntos de crecimiento de la cadena. Su acción evita un crecimiento excesivo de la cadena polimérica y permite ajustar el proceso a las longitudes previstas. Por ejemplo, el *tetracloruro de carbono* (CCl_4) se usa como moderador en la síntesis del estireno y de otros polímeros.

6.2.4. Ramificación, isomerías y copolimerización

Los denominados **polímeros lineales** están formados por una única cadena, pero muchos otros están **ramificados**, es decir, de la cadena principal, en puntos no necesariamente distribuidos de modo regular, derivan cadenas secundarias mucho más cortas. La Figura 6.2 ilustra estos dos tipos de polímeros.

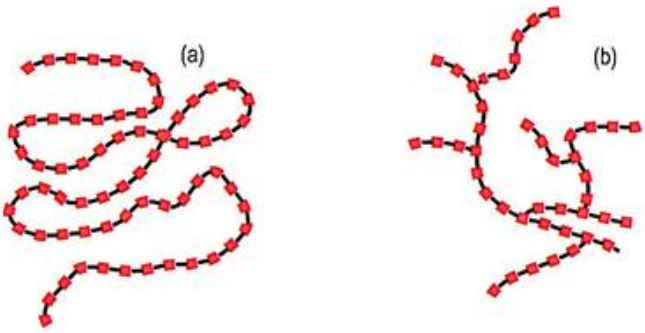
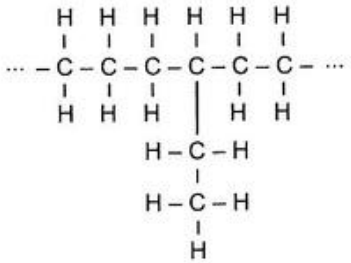


Figura 6.2. (a) Polímero lineal y (b) polímero ramificado. Como se explicará más adelante, el carácter *lineal* del polímero no implica que este adopte forma rectilínea.

Para el PE la ramificación puede entenderse fácilmente. Uno de los enlaces laterales de un átomo de carbono, que, en principio, debiera estar ocupado por un átomo de hidró-

geno, sirve de anclaje a otra cadena polimérica más pequeña. Por ejemplo:



(6.10)

El grado de ramificación de los polímeros que constituyen un material condiciona fuertemente sus propiedades. La influencia es especialmente evidente en la densidad: los polímeros más ramificados se acomodan peor para formar el sólido, por lo que este tendrá una densidad menor que el material formado por cadenas menos ramificadas.

Así, por ejemplo, el denominado *polietileno de baja densidad* (PE-LD[4]) está constituido a base de cadenas muy ramificadas, con unas 3 a 7 ramificaciones por cada 1 000 átomos de carbono, siendo estas tanto de larga longitud (de 200 a 300 átomos de carbono) como de corta longitud (de 15 a 25 átomos de carbono). En el otro extremo, el denominado *polietileno de alta densidad* (PE-HD[5]) se constituye a base de polímeros lineales con menos de 5 ramificaciones cortas por cada 1 000 átomos de carbono, en promedio. En una situación intermedia, se encontraría el denominado *polietileno lineal de baja densidad* (PE-LLD[6]), constituido por polímeros con casi ausencia total de ramificaciones largas, pero con numerosas ramificaciones cortas (en el mismo orden que en el PE-LD). Es precisamente esta diversidad, que se traduce en una amplia variedad de comportamientos, la que hace al PE tan atractivo para la industria actual (es el material polimérico con mayor volumen de ventas, en la actualidad).

Además de la ramificación, hay otro aspecto interesante que afecta a la regularidad de las cadenas poliméricas. Si llamamos ***u*** a la unidad mérica de un determinado polímero, este podría describirse sencillamente mediante la secuencia ***uuuuuuuu***, etc., que se denomina **isotáctica**. No obstante, a menudo sucede que, en el proceso de polimerización las unidades méricas se enlazan a la cadena de modo invertido, algo que representaremos como ***n*** (ciertamente, esto no tiene trascendencia alguna para la unidad mérica del PE debido a su completa simetría, pero no todas las unidades gozan de esta característica). La secuencia de un polímero podría ser, en tal caso, ***ununun***, etc., disposición denominada **sindiotática**, en la que se alternan ***u*** y ***n***, o podría ser algo como ***uuuuuunnunu***, etc., disposición al azar en la que el orden de aparición de ***u*** y ***n*** es completamente aleatorio y que se denomina **atáctica**. Esta multiplicidad de posibles estructuras que responden todas a una misma fórmula empírica es conocida en química como **isomería estructural**[7]. La Figura 6.3 ilustra un ejemplo de las diferentes secuencias antes mencionadas.

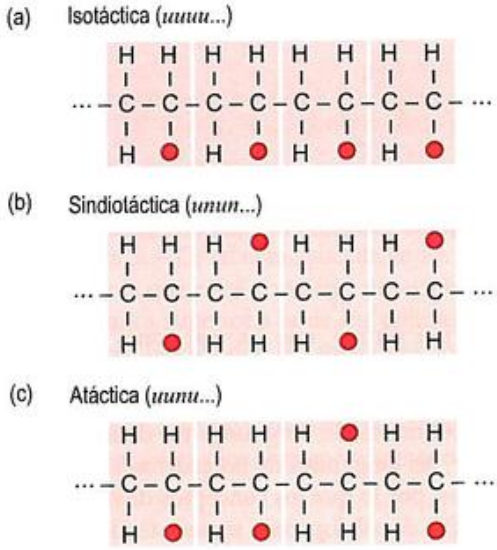


Figura 6.3. Diferentes tipos de isometría estructural: (a) isotáctica, (b) sindiotáctica y (c) atáctica. El círculo rojo puede representar un átomo o todo un grupo de ellos.

La posibilidad de controlar el orden en el que los sucesivos meros se enlazan a la cadena es algo relativamente reciente. Como demostraron el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta, el proceso requiere la introducción de los llamados *catalizadores directores*. Por este trabajo, ambos compartieron el Premio Nobel de Química en 1963. En la actualidad, el «arte» de la polimerización ha llegado a tal perfección que los polímeros pueden producirse prácticamente «a medida».

Existe, no obstante, otro tipo de isomería que también nos interesa: es la denominada **isomería espacial** o **estereoisomería**. Esta se origina cuando están presentes enlaces dobles debido a que, como muestra el símil de la Figura 6.4, estos impiden los giros, por lo que introducen asimetría y abren la posibilidad de distinguir entre la forma isomérica denominada **cis** (que, en latín, significa «del mismo lado») de la denominada **trans** (que, en latín, significa «al otro lado»).

[4] De *Low-Density*, en inglés.

[5] De *High-Density*, en inglés.

[6] De *Linear-Low-Density*, en inglés.

[7] En general, los *isómeros* son compuestos que responden a la misma fórmula, pero poseen diferente estructura.

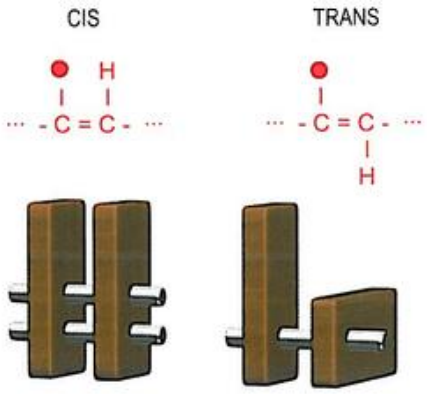


Figura 6.4. Estereoisómeros cis y trans. La isomería proviene del hecho de que el enlace doble no permite el giro (hecho que ilustra el símil mecánico de las tablas de abajo). Las dos unidades son espacialmente diferentes, aun cuando respondan a una misma fórmula.

Los ejemplos discutidos hasta ahora suponían la repetición de una misma unidad para constituir el polímero. Cuando esto es así, el polímero en cuestión se denomina **homopolímero**. Pero, a veces, sucede que el polímero se construye a partir de más de un tipo de monómero. Resultan así los **copolímeros** (o *heteropolímeros*), que son cadenas compuestas por diferentes tipos de meros. La forma y el orden en la que los diferentes eslabones van encadenándose para formar el polímero puede controlarse variando las proporciones entre las diferentes moléculas o mediante la adición de ácidos, bases o diversas sustancias que actúan como catalizadores rectores que guían, de algún modo, la naturaleza precisa de la reacción.

Los copolímeros, dependiendo del grado de regularidad con el que se distribuyen las unidades méricas a lo largo de toda la cadena, se pueden clasificar en: copolímeros **al azar**, **alternados**, **en bloque** o **injertados**. La Figura 6.5 ilustra la configuración estructural de cada uno de estos copolímeros.

Los copolímeros son profusamente utilizados en nuestra tecnología. Por ejemplo, el conocido SBR, material empleado en la fabricación de neumáticos, se obtiene por copolimerización de estireno (~25 %) y butadieno (~75 %). Tales porcentajes no son caprichosos pues conducen a una proporción de 1:3 entre el número de meros de ambas especies, distribuidas al azar. La inversión, por ejemplo, de dichas proporciones origina otro copolímero que da lugar a un material cuyas propiedades son mucho menos atractivas desde el punto de vista tecnológico.

La masa molecular, M_i, de una determinada cadena copolimérica compuesta por una fracción numérica f_1 de meros del tipo 1, f_2 de meros del tipo 2, etc., se calcula como:

$$M_i = \sum_j f_j \cdot m_j \qquad (6.11)$$

siendo m_j la masa de la unidad mérica j. Es esta M_i la que debe incorporarse a la Expresión (6.4) para el cálculo de la masa molecular promedio del material en su conjunto.

6.3. Tipos de materiales poliméricos

El que muchos de los materiales poliméricos sintéticos sean conocidos como *plásticos* se debe a la facilidad que muchos de ellos presentan para ser moldeados en caliente. En realidad, esta propiedad corresponde únicamente a un grupo muy concreto —aunque ciertamente amplio— de materiales poliméricos que se denominan **termoplásticos**. Estos materiales no solo pueden moldearse aplicando presión en caliente, sino que también pueden fundirse de nuevo y reciclarse para cualquier otro uso. Por el contrario, los denominados **termoestables**, una vez conformados (ya sea por adición o condensación), no pueden fundir ni cambiar su forma, aun cuando se calienten. Si la temperatura es muy elevada, pueden llegar a degradarse o incluso a carbonizarse. Un tercer grupo de materiales poliméricos lo constituyen los **elastómeros** o **gomas**, que tienen la propiedad de alargarse cuando se deforman por acción de una fuerza y de recuperar su forma original una vez que esta cesa.

Esta diversidad de comportamientos entre los tres grupos no solo depende del tipo de polímero que constituye el ma-

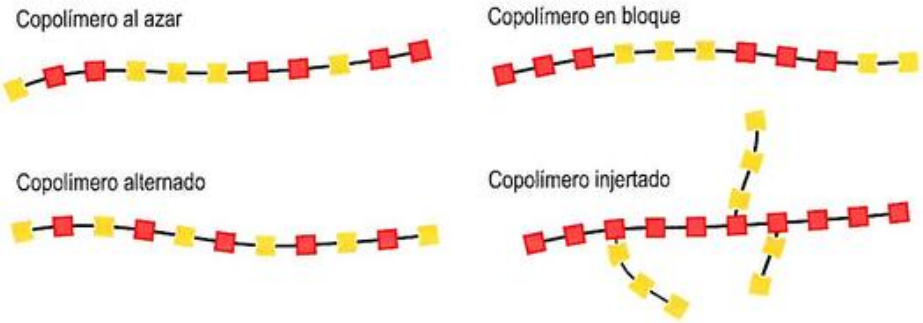


Figura 6.5. Diferentes tipos de copolímeros.

© Ediciones Paraninfo

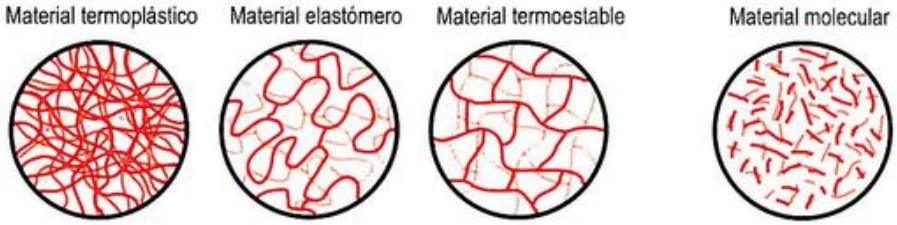


Figura 6.6. Representación esquemática de la distribución y enlace de las macromoléculas que componen los diferentes tipos de materiales poliméricos. Para su comparación, se muestra también un material molecular.

terial, sino también, y de modo muy importante, de qué tipo de ligadura o unión existe entre las cadenas poliméricas. Esta ligadura será debida, al menos, a la presencia de fuerzas de Van der Waals (tal y como sucedía en los materiales moleculares), a la existencia de enlaces de tipo covalente o a razones mecánicas (las cadenas realmente se «traban» unas con otras debido a que están enredadas entre sí).

Si, con la ayuda de un microscopio con poder de resolución tal que nos permitiera ver las propias cadenas poliméricas, se observaran muestras de los tres tipos de materiales poliméricos mencionados, se vería algo parecido a lo que se representa en la Figura 6.6 (se ha incluido también la imagen de un material molecular para que sirva de comparación).

Aun cuando las moléculas del material molecular (Figura 6.6d) pudieran tener naturaleza polimérica, esto es, que estuviesen constituidas por repetición de unidades elementales, estas serían tan cortas que la interacción entre ellas se debería exclusivamente a las fuerzas secundarias. En los **termoplásticos** (Figura 6.6a), sin embargo, las moléculas poliméricas son tan largas que están enredadas entre sí, por lo que, para su movimiento, además de vencer las fuerzas secundarias que actúan entre las moléculas, habrá que vencer cierta *resistencia interna*, consecuencia de la trabazón mecánica que ocasiona el enredo molecular. En los **elastómeros** (Figura 6.6b), las cadenas poliméricas son también muy largas, pero, a diferencia de los termoplásticos, en muchos de sus tramos, están arrolladas en espiral (o plegadas de alguna suerte). Además, cada cientos de meros, las cadenas están enlazadas unas con otras mediante puentes de enlace covalente. Si el arrollamiento de las cadenas es el responsable de las singulares propiedades elásticas de las gomas, el entrecruzamiento[8] (el establecimiento de enlaces cruzados entre cadenas) es el responsable de su estabilidad térmica (superior a la de los materiales moleculares). Finalmente, en los **termoestables** (Figura 6.6c), lo más característico es que el número de entrecruzamientos es muy superior al de los elastómeros, lo que confiere a la estructura una gran rigidez.

Dado que son la longitud de las cadenas, su disposición espacial (arrollada o no) y el grado de entrecruzamiento los parámetros más determinantes de las propiedades del material, cabría pensar que un mismo polímero podría dar lugar a cualquiera de los tres tipos de materiales poliméricos simplemente controlando dichos parámetros. Y así sucede a veces, como puede comprobarse, por ejemplo, con las siliconas. El principal atractivo de la tecnología de las siliconas es que, dependiendo de la longitud de las cadenas poliméricas, de la longitud de sus ramificaciones laterales y del grado de entrecruzamiento, las siliconas pueden tener aspecto aceitoso (con viscosidad controlable), gomoso o ser completamente rígidas. Las siliconas de hasta diez átomos de silicio por cadena son, a temperatura ambiente, líquidos grasientos muy poco volátiles. Los cauchos (o gomas) de silicona están constituidos por polímeros de masa molecular muy grande con un grado de entrecruzamiento no muy elevado. Por último, las resinas de silicona (termoestables) son una mezcla de polímeros de masa molecular media-baja, con un grado de entrecruzamiento muy superior al de los cauchos de silicona (vea la Nota 6.1 si desea conocer más detalles sobre las siliconas).

Con mayor detenimiento, va a explicarse cómo son posibles las estructuras moleculares que se han descrito y cómo resultan determinantes para el comportamiento mecánico del material polimérico.

6.3.1. Termoplásticos

Nos interesa describir la naturaleza y constitución interna de los termoplásticos, su cristalinidad parcial, la posibilidad de formar fibras, así como sus principales aplicaciones.

Naturaleza y constitución

Las propiedades de los materiales termoplásticos, no solo dependen de la intensidad de las fuerzas secundarias que operan entre las cadenas poliméricas, sino también de la longitud y del modo en los que estas se disponen en el espacio. El polietileno es un buen ejemplo de material termoplástico.

[8] *Cross-linking*, en la bibliografía inglesa.

Aunque las cadenas poliméricas que lo forman sean lineales[9] (esto es, sin ramificaciones), se encuentran retorcidas sobre sí mismas, sin orden ni concierto, de lo que resulta una estructura tridimensional bastante compleja.

Este enmarañamiento de las cadenas es posible gracias al enlace simple que une los átomos de carbono que constituyen la *espina dorsal* de la cadena polimérica. La representación plana de la molécula de polietileno que se hizo en la fórmula (6.2) no es del todo correcta. En el polietileno, los átomos de carbono encadenados se hallan dispuestos en zigzag (Figura 6.7) formando ángulos de 109.5° (como corresponde a una hibridación sp^3, véase la Nota 6.2).

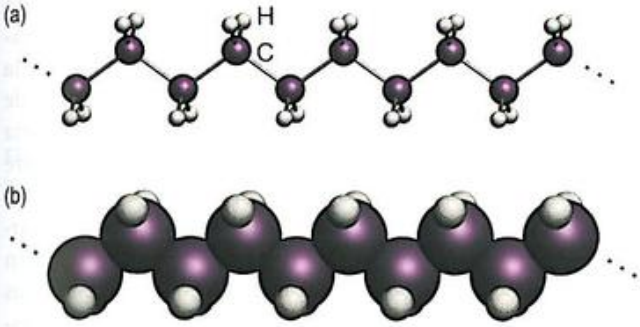


Figura 6.7. Representación parcial de una macromolécula de polietileno: (a) modelo de alambres y (b) modelo de esferas duras.

[9] El polietileno puede ser *completamente lineal*, *ligeramente ramificado* o *muy ramificado*. Cuanto mayor es el grado de ramificación de los polímeros que constituyen el termoplástico, menos denso será este.

Esta geometría nos permite comprender cómo se dispone la cadena dentro del material. Mientras que el enlace doble de la molécula de etileno impide la rotación (la molécula define perfectamente un plano, Figura 6.8a), el enlace simple de la cadena permite el giro y esta puede retorcerse sobre sí misma (Figura 6.8b).

Ejercicio resuelto 6.3

Determine qué longitud tendría una molécula de cadena larga de polietileno lineal si se supone que su masa es de 200 006 g/mol.

Datos: longitud de enlace C – C = 1.54 Å, ángulo entre enlaces C – C = 109.5°, M(H) = 1.01 g/mol y siendo M(mero) = 28.06 g/mol.

El resultado es una maraña de cadenas que se enredan unas con otras, algo bastante parecido a lo que sucede en un plato de espaguetis largos. Aun cuando las cadenas poliméricas interaccionan entre sí mediante fuerzas secundarias, las propiedades finales de los materiales termoplásticos se deben más bien a este enredo y enmarañamiento de las cadenas.

Un ejemplo permite clarificar este punto. La *cera de parafina* (empleada en las velas) está formada por las mismas unidades (meros) que constituyen el polietileno. La diferencia estriba en que las macromoléculas de parafina son mucho más cortas que las de polietileno. Aun cuando, químicamente, la parafina y el polietileno pueden considerarse idénticos, sus propiedades finales no lo son. Ambos presentan un color

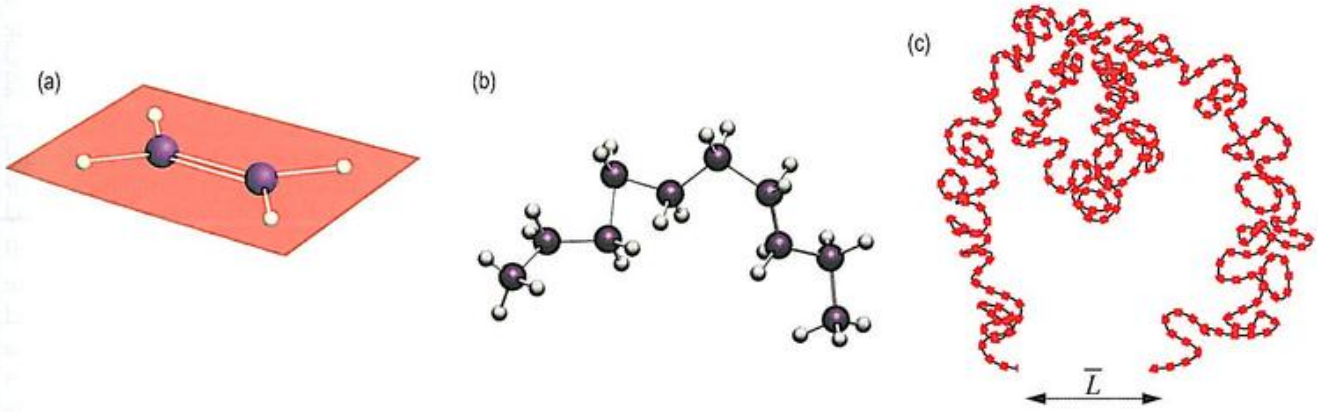


Figura 6.8. (a) Debido a su enlace doble, la molécula de etileno (monómero) forma un plano sin posibilidad de rotación. (b) El polietileno, constituido por enlaces simples, puede girar y retorcerse sobre sí mismo. (c) Dado que cada enlace C–C puede rotar, una larga molécula está normalmente retorcida y plegada, por lo que tendrá una longitud media relativamente menor. El valor cuadrático-medio de esta longitud, $\overline{L}$, en polímeros no cristalinos puede calcularse estadísticamente como $\overline{L} = l\sqrt{x}$, siendo l la longitud de cada enlace individual y x el número de enlaces que contiene la cadena considerada.

© Ediciones Paraninfo

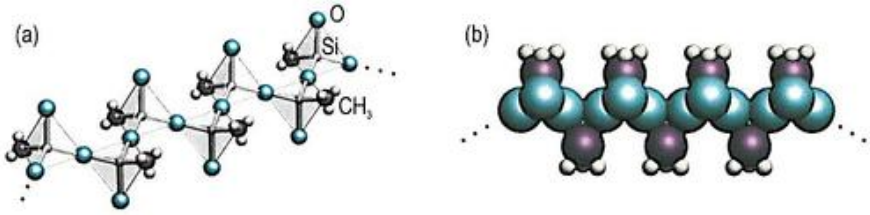


Figura 6.9. Estructura de una molécula de silicona lineal. (a) Modelo de alambres, que muestra la coordinación tetraédrica de los átomos de silicio, similar a la característica de los silicatos. (b) Modelo de bolas.

blanco nebuloso, son buenos aislantes eléctricos, impermeables al agua y extraordinariamente ligeros (el polietileno es de los pocos plásticos que flota en el agua), sin embargo, el polietileno es mucho más resistente y flexible que la parafina. Ello es consecuencia directa del tamaño superior de sus polímeros, que permite su enredo y enmarañamiento. En muchos aspectos, la cera de parafina se comporta como un material molecular, en tanto que el polietileno, material polimérico, se aleja de este comportamiento.

Una magnitud extremadamente sensible a la longitud y naturaleza de las cadenas es la **viscosidad** (la dificultad con la que un líquido fluye bajo una presión dada). Cuanto más grandes y más lineales sean las moléculas, tanto mayor será la fricción interna y más parecido será el material polimérico a la miel que al agua. Si el número de meros del polímero es suficientemente alto (a veces, basta con que sea de un centenar), el material presentará aspecto sólido. La viscosidad es un parámetro muy a tener en cuenta en el proceso de conformado de piezas de material termoplástico y depende del índice de polidispersión, $\overline{M}_M/\overline{M}_N$; si este índice es muy alto, su viscosidad será menor. No debe olvidarse, sin embargo, la notable influencia en las propiedades de los materiales que también introducen el grado de ramificación y la longitud de las ramificaciones de las cadenas poliméricas, como ya se ha destacado, en relación al polietileno, en el Apartado 6.2.4.

El comportamiento de las macromoléculas del PE puede servir de modelo de muchos otros, pero no todos los polímeros están constituidos por una larga sucesión de $\cdots -C-C-C- \cdots$. La misma Tabla 6.2 da cuenta de otros muchos casos en los que la espina dorsal del polímero no corresponde exactamente a ese patrón. Las siliconas son un caso bastante diferente. La Figura 6.9 muestra una macromolécula lineal de silicona. Como puede verse, su aspecto recuerda bastante al de una unidad de un silicato de cadena simple. (No obstante, el parecido es engañoso: la molécula de silicona es una entidad independiente, cuyos enlaces pueden girar sobre sí mismos, por lo que puede retorcerse y presentar una forma no rectilínea. En los inosilicatos, sin embargo, las unidades estructurales han de ser necesariamente rectilíneas para garantizar la cristalinidad, amén de no ser entidades independientes, puesto que permanecen unidas unas con otras mediante puentes iónicos).

Semicristalinidad

Otra consecuencia importante del enredo molecular presente en los termoplásticos es su naturaleza amorfa, es decir, no cristalina: la disposición espacial de las cadenas, desordenada al azar, hace difícil la consecución del orden que exige la cristalinidad. Es indudable que siempre existe un orden de corto alcance: la cadena polimérica obedece, en la mayoría de los casos, a un patrón de construcción riguroso (siempre que esta posea cierta periodicidad espacial[10]). Pero este orden local, de corto alcance, no se traduce en un orden de largo alcance a menos que las cadenas se dispongan y orienten de una manera muy concreta. Debido principalmente a las fuerzas intermoleculares, en algunos materiales termoplásticos, este ordenamiento puede producirse, lo que confiere cierto grado de cristalinidad a la región donde se da (Figura 6.10). No obstante, debe tenerse en cuenta que, debido a la debilidad de estas fuerzas y a la dificultad de mover las largas cadenas, enredadas además, el mecanismo de ordenamiento es siempre poco eficiente. Los materiales que poseen esta cristalinidad parcial se denominan **semicristalinos** (o **parcialmente cristalinos**).

Tal como sugiere la Figura 6.10a, un material polimérico semicristalino consta de regiones cristalinas pequeñas (**cristalitas** o **micelas**), cada una de ellas con un alineamiento particular, embebidas en una matriz amorfa compuesta de moléculas orientadas al azar. De este modo, una cadena molecular simple debe pasar a través de cristalitas y de regiones amorfas. La Figura 6.10a, no obstante, solo es una representación esquemática bidimensional. La compleja estructura de las regiones cristalinas puede ser deducida a partir de la observación minuciosa de cristales crecidos a partir de disoluciones diluidas. Estos cristales se forman regularmente como placas delgadas (o *laminillas*) de aproximadamente 10 o 20 nm de espesor y del orden de 40 μm de longitud (Figura 6.11). Frecuentemente, estas laminillas forman una estructura multicapa. Las cadenas moleculares se pliegan una y otra vez sobre sí mismas y quedan los dobleces de las cadenas sobre las caras de la laminilla (*modelo de cadena*

[10] La periodicidad espacial está presente en las disposiciones *isotácticas*, en menor medida en los *sindiotácticas* y completamente ausente en las *atácticas*.

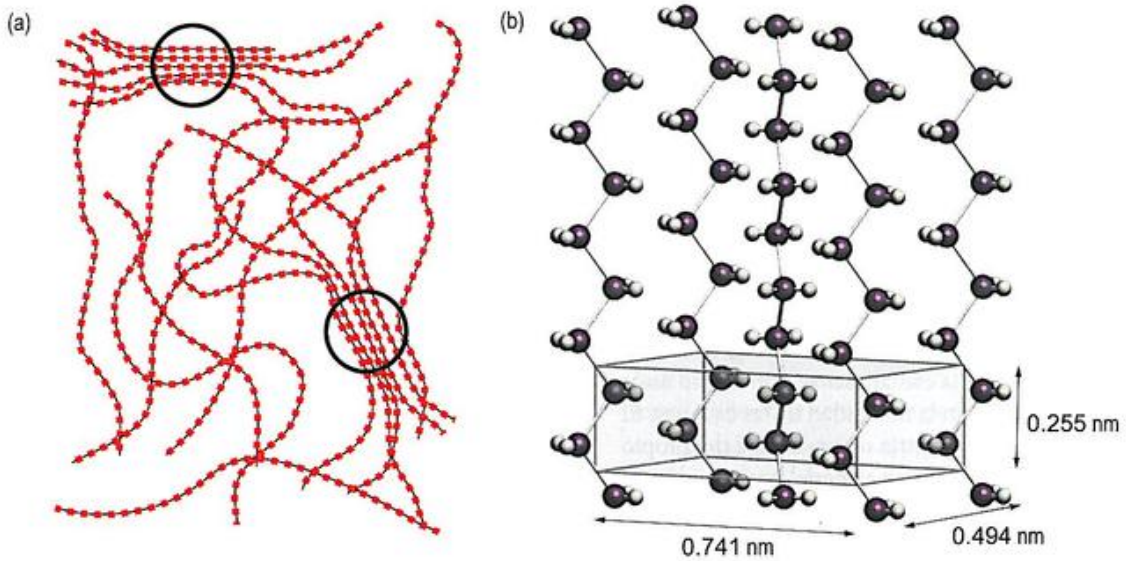


Figura 6.10. (a) La cristalinidad parcial de un material polimérico se caracteriza por un ordenamiento de las cadenas como consecuencia de las interacciones intermoleculares. (b) Disposición de las cadenas moleculares en una celdilla unidad del polietileno.

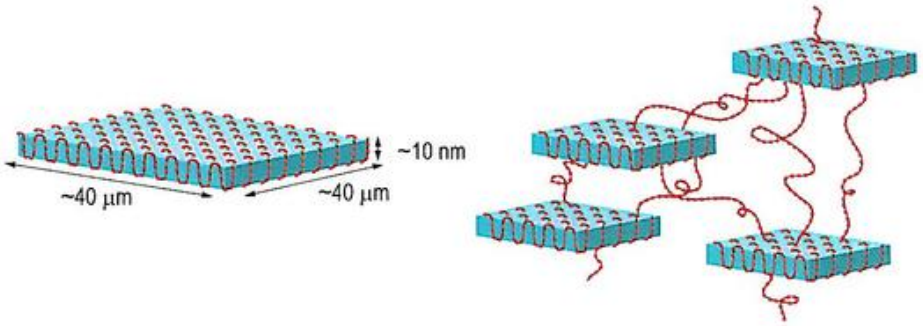


Figura 6.11. Estructura de cadenas plegadas para una laminilla polimérica y cómo se disponen en el espacio.

plegada). Cada laminilla contendrá varias moléculas y su espesor será muy inferior a la longitud media de las cadenas.

Dado que la mayor o menor presencia de regiones cristalinas tiene gran repercusión en las propiedades finales de los materiales, resulta interesante establecer un modo de cuantificar la *fracción de zona cristalina*. Para ello, se define el **grado de cristalinidad**, X, de un material semicristalino como:

$$X = 100 \cdot \frac{\delta_c(\delta - \delta_a)}{\delta(\delta_c - \delta_a)} \qquad (6.12)$$

donde δ_c es la densidad de las regiones cristalinas, δ_a es la densidad de las regiones amorfas y δ, la densidad global de todo el material. (La expresión anterior proviene de efectuar un promedio de masa de las densidades de las dos regiones, como se demuestra en la Nota 6.3).

Ejercicio resuelto 6.4

Se tienen dos muestras de polietileno cuyas características se muestran en la tabla siguiente:

Densidad (g/cm³)	Cristalinidad (%)
0.965	76.8
0.925	46.4

Calcule, con estos datos, las densidades del polietileno totalmente cristalino y del totalmente amorfo.

No todos los termoplásticos tienen igual tendencia a la cristalización (en condiciones muy favorables, el polietileno puede alcanzar un 90 % de cristalinidad y una cifra algo superior, el nailon). Es obvio que la lentitud del enfriamiento desde

© Ediciones Paraninfo

el estado líquido debe favorecer la aparición de zonas cristalinas, pues es una cuestión de tiempo y movilidad que las cadenas puedan encontrar la orientación adecuada que dé lugar a la cristalinidad. No obstante, también otros factores influyen decisivamente, como son la naturaleza, la longitud y la simetría de las cadenas poliméricas que constituyen el termoplástico. De la naturaleza, obviamente, dependen factores como la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Por otro lado, resulta intuitivamente claro que, cuanto mayor sea la longitud de las cadenas poliméricas, tanto más difícil será la cristalización, como consecuencia de la menor movilidad de estas. En el mismo sentido, la presencia de ramificaciones o grupos laterales voluminosos entorpece la cristalización por cuanto estos sirven de anclajes que merman la movilidad de las cadenas. El último aspecto se refiere a la simetría o regularidad del propio polímero. Resulta claro que, para un material constituido por copolímeros, resultará más difícil encontrar un ordenamiento cristalino que para otro constituido por homopolímeros. Pero, incluso para un homopolímero, la regularidad intrínseca de la cadena también es un factor decisivo en la cristalinidad del material. En este sentido, la disposición que más la favorece es la isotáctica y la que menos, la atáctica, que prácticamente la hace inviable. Así, por ejemplo, el termoplástico constituido por polipropilenos atácticos posee baja resistencia; en cambio, el formado por polipropilenos isotácticos tiene un punto de fusión más elevado y mayor resistencia, como consecuencia de su mayor cristalinidad.

La cristalización se ve favorecida por la presencia de grupos polares. Por ejemplo, contrariamente a lo que podría suponerse, la tendencia a la cristalización es superior en el nailon que en el polietileno. Esto resulta extraño ya que las cadenas poliméricas del nailon están constituidas por los mismos segmentos $\leftarrow CH_2 \rightarrow$ que constituyen el polietileno. Sin embargo, los grupos $-CO^{(\delta-)}$ y $-NH^{(\delta+)}$, solo presentes en el nailon, introducen una importante diferencia. Estos grupos polares aumentan la probabilidad de entablar enlaces con las cadenas contiguas, algo necesario para formar cristales. La razón de ello, en general, es que las cadenas se repelen entre sí como consecuencia de que los átomos de hidrógeno que *adornan* la espina dorsal de la cadena están tan polarizados que la parte visible de ellos está cargada positivamente. Pero, en el nailon, dicha repulsión puede ser vencida por la atracción que se establece entre los grupos polares de dos cadenas adyacentes.

$$\rangle N - H \cdots O = C \langle \qquad (6.13)$$

Se trata de un *puente de hidrógeno*, cuya presencia repetitiva ayuda a alinear las moléculas contiguas en un patrón cristalino ordenado (Figura 6.12). Dentro de los cristales, las moléculas no se enroscan ni se enrollan, como sí sucede en los polímeros amorfos.

Son también los grupos laterales, aunque en este caso por ser no polarizables, los responsables de las singulares propiedades antiadherentes y de resistencia térmica y química del teflón (Nota 6.4).

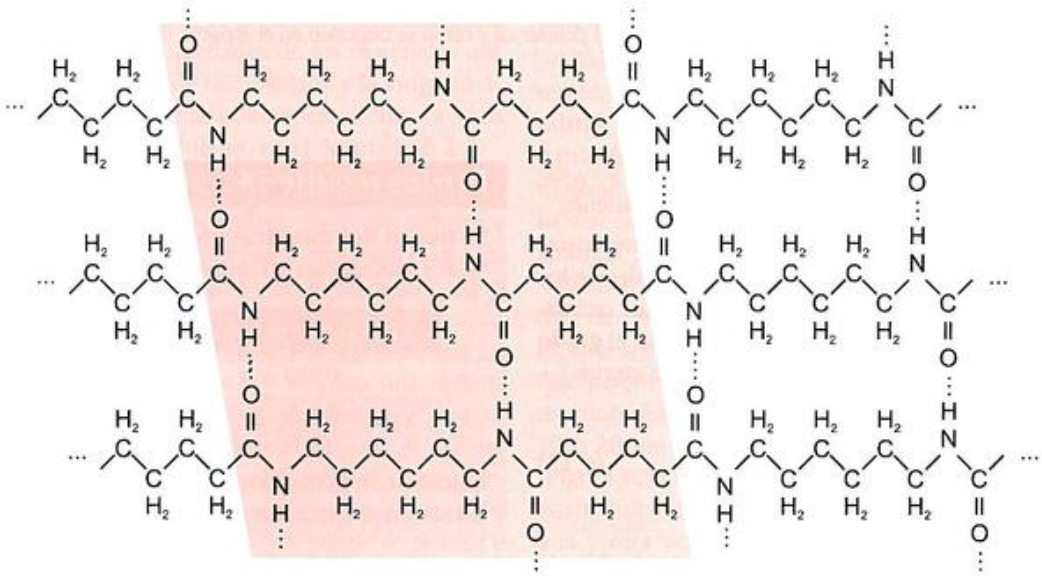


Figura 6.12. Formación de una región cristalina por mediación del puente de hidrógeno en el nailon.

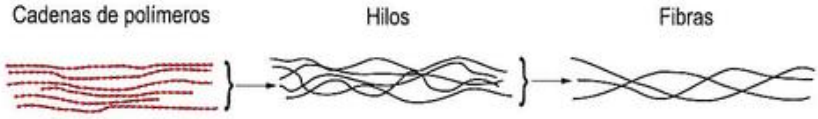


Figura 6.13. Esquema de la formación de fibras. En este proceso, las cadenas de polímero se arrollan entre sí para formar hilos que, a su vez, se entrelazan para formar una fibra.

Las fibras

La misma tendencia al alineamiento de los polímeros, forzada por las fuerzas intermoleculares que hace posible el ordenamiento cristalino, posibilita, además, la fabricación de fibras a partir de materiales termoplásticos en un proceso que se denomina *hilado*. Una fibra se forma con el alineamiento de cierto número de polímeros lineales, como se observa en la Figura 6.13. El resultado es un hilo continuo muy resistente.

La capacidad que muestran los poliésteres y las poliamidas para formar fibras es una consecuencia directa de la forma y estructura de sus polímeros. Los polímeros de poliéster o de poliamida son cadenas lineales no ramificadas y perfectamente simétricas pues contienen unidades méricas que se repiten regularmente a lo largo de la cadena. Además, la disposición regular de los grupos –NH y –CO permite la formación de enlaces de puentes de hidrógenos entre las cadenas adyacentes, lo que obliga a las cadenas a orientarse paralelamente. Las cadenas poliméricas orientadas se agrupan y entrelazan formando hilos que se trenzan para formar la fibra.

Las fibras sintéticas (el tergal o el nailon, por ejemplo) se han impuesto rápidamente a las naturales (seda, algodón), que son más caras y tienen algunas desventajas prácticas, como la mayor tendencia a formar arrugas de los tejidos fabricados con ellas.

Principales termoplásticos y sus aplicaciones

En la Tabla 6.3 se muestran los termoplásticos de uso más común en la industria, junto a sus aplicaciones más habituales.

Tabla 6.3. Principales usos de algunos termoplásticos de uso industrial frecuente.

Polímero	Propiedades	Aplicaciones
Poliacrilonitrilo (PAN)	Facilidad para fabricación de fibras.	Fibras textiles, precursor para fibras de carbón y recipientes para alimentos. Se comercializa bajo los nombres de *orlón* y *acrilán*.
Policloruro de vinilo (PVC)	Material rígido muy versátil.	Tuberías, baldosas, prendas impermeables, aislamiento para conductores y techos para automóviles.
Poliestireno (PS)	Excelentes propiedades eléctricas y una buena estabilidad térmica.	Bolsas, embalajes y espumas aislantes, paneles de iluminación, componentes de aparatos, botellas y artículos de plástico transparente.
Polietileno (PE)	Translúcido, muy resistente al ataque de los productos químicos. Blando, de baja resistencia mecánica y poca resistencia a la degradación medioambiental.	Bolsas, películas para embalaje, aislamiento de conductores, botellas blandas, tuberías, utensilios domésticos, juguetes y maletas.
Polimetacrilato de metilo (PMMA)	Transparente, con excelentes propiedades ópticas y de gran resistencia a la degradación medioambiental.	Ventanas, parabrisas, recubrimientos, lentillas de contacto, equipamientos ópticos, señalizaciones luminosas y objetos decorativos. Sustituto plástico del vidrio. Se comercializa con el nombre de *plexiglás*.
Polipropileno (PP)	Translúcido, tenaz y químicamente inerte, aunque con poca resistencia a la radiación ultravioleta.	Vasos, botellas para bebidas, botellas esterilizables, fibras para alfombras, cuerdas y embalajes
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Polímero untuoso al tacto, de gran resistencia química, con excelentes propiedades eléctricas, muy resistente a la temperatura y gran poder de antiadherencia.	Sellado y recubrimientos no adherentes (menaje de cocina). Se comercializa bajo el nombre de *teflón*.

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 6.5

El polietileno (PE) y el policloruro de vinilo (PVC) pertenecen a la familia de los plásticos vinílicos.

a) Indique de forma razonada cuál de los dos plásticos tiene una mayor tendencia a la cristalinidad.

b) Dé una explicación al mayor punto de fusión del PVC (204 °C) frente al del PE (135 °C).

c) Suponga que el PE se somete a cloración parcial (sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de cloro) y determine la concentración de cloro (en porcentaje en masa) que ha de haber en el reactor (supuesta reacción total) para que la sustitución alcance el 12 % de los átomos de hidrógeno originales.

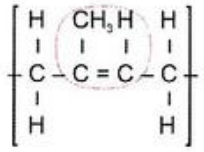
Datos: M(C) = 12.01 g/mol, M(H) = 1.01 g/mol y M(Cl) = 35.45 g/mol.

6.3.2. Elastómeros

La propiedad más característica de este grupo de materiales poliméricos es su *elasticidad*. Típicamente, los elastómeros pueden estirarse hasta alcanzar varias veces su longitud inicial y recuperar luego su tamaño original. El primer elastómero aprovechado por el hombre fue el *caucho*. El caucho natural se extrae de la savia de un árbol (de la especie *Hevea brasiliensis*) como un líquido blanco lechoso que coagula rápidamente dando un material ligeramente elástico. La elasticidad de este caucho en estado natural es consecuencia de su estructura molecular. Las largas cadenas poliméricas se encuentran enredadas y arrolladas en espiral, de modo que la acción de una fuerza externa las desenrolla y estira; cuando la fuerza cesa, las cadenas se arrollan de nuevo y el material recupera su forma original. Sin embargo, si la fuerza es lo suficientemente intensa, las cadenas poliméricas deslizan entre sí y el material no recupera su forma (Figura 6.14).

La pérdida de elasticidad puede evitarse calentando el caucho con una pequeña cantidad de azufre (un torno a un 3 %), entonces adquiere mayor elasticidad y resistencia a la temperatura y al desgaste. Esta fabulosa transformación es posible porque el proceso descrito, denominado **vulcanización** (en referencia a Vulcano, el dios del fuego en la mitología romana) obra cambios en la estructura molecular del material creando enlaces covalentes entre las diferentes cadenas poliméricas por medio de los átomos de azufre (– S – o incluso cadenas de ellos, – S – S – ···), que mantienen *atadas* unas cadenas con otras evitando el deslizamiento entre ellas (Figura 6.15). (Se dice entonces que las cadenas tienen **entrecruzamiento** o que poseen **enlaces cruzados**).

¿Cómo es esto posible? El caucho natural está constituido principalmente por larguísimas cadenas (con masa promedio de unas $5 \cdot 10^5$ g/mol) de poliisopreno. Más específicamente, habría que decir que el caucho natural está constituido por cadenas del isómero cis, esto es, de *poli-cis-isopreno*, cuya fórmula estructural es:



(6.14)

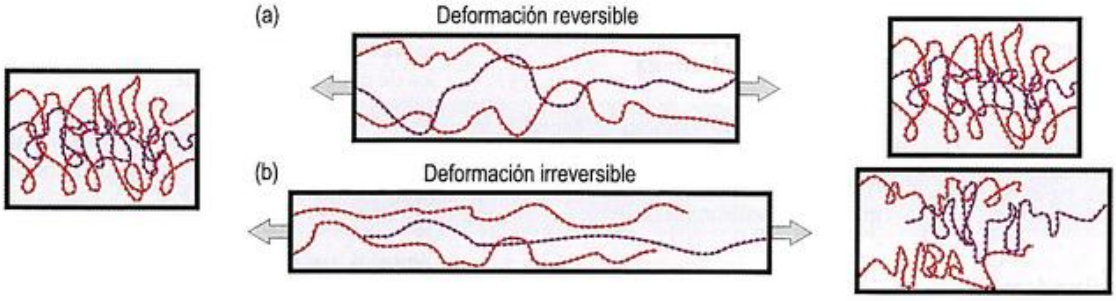


Figura 6.14. Deformación de las cadenas de un material polimérico como el caucho natural: (a) deformación reversible y (b) deformación irreversible.

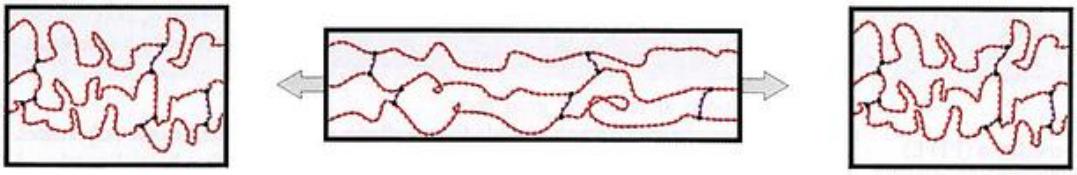
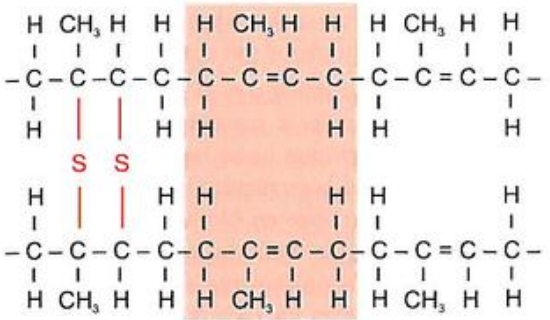


Figura 6.15. Deformación de las cadenas poliméricas en un material elastómero como el caucho vulcanizado.

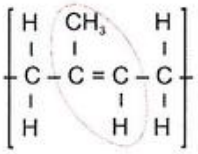
La isomería cis hace alusión a que el grupo metilo ($-CH_3$) y el átomo de hidrógeno, que están enlazados a los dos átomos de carbono unidos mediante enlace doble, están a un mismo lado del enlace, tal como se muestra en (6.14). La gran capacidad de arrollamiento de las cadenas de poli-cis-isopreno se atribuye, precisamente, al *impedimento estérico*[11] de esta configuración espacial, que, por otro lado, facilita el establecimiento de los entrecruzamientos entre cadenas que tienen lugar durante el proceso de vulcanización. A saber:



(6.15)

(En el proceso, los enlaces dobles se *abren*, es decir, se convierten en simples; solo así los carbonos implicados mantienen su tetravalencia).

Además, hay una cuestión curiosa: existe una variedad de caucho natural, llamada *gutapercha*, que no presenta las singulares propiedades elásticas del caucho, pese a que ambos están químicamente constituidos por poliisoprenos[12]. La razón estriba en que la gutapercha está formada por isómeros trans, es decir, por *poli-trans-isoprenos*. En esta estructura, el grupo metilo y el átomo de hidrógeno unidos a los átomos de carbono del doble enlace se encuentran en lados opuestos:



(6.16)

Como consecuencia de esta situación, la molécula resultante es más simétrica, no tiene tendencia a enrollarse, sino a presentarse linealmente, y el material puede cristalizar parcialmente. Esta mayor simetría de la cadena de poli-trans-isopreno se observa mejor en la Figura 6.16.

En época relativamente reciente, se ha conseguido efectuar la polimerización del isopreno para obtener *caucho natural* sintético. La dificultad, insalvable durante algún tiempo, residía en que, en el proceso de polimerización, la cadena de poli-isopreno tiende a tener una distribución al azar de meros cis y de meros trans, de modo que el material resultante no es ni goma ni gutapercha y carece de interés tecnológico. El problema se solventó mediante el empleo de catalizadores adecuados.

No obstante, la aventura de emular las propiedades del caucho ya había comenzado durante la Primera Guerra Mundial. Fue entonces cuando comenzaron a fabricarse cauchos sintéticos, en general, menos elásticos que el caucho natural, pero más resistentes que este al calor y a la oxidación. Los po-

[11] Se dice así de todo aquello que, por su forma espacial, impide o imposibilita alguna cosa; por ejemplo, los conectores de cables de un ordenador se diseñan con cierta forma que impide que puedan conectarse de modo incorrecto.

[12] A pesar de esto, la gutapercha ha encontrado algunas aplicaciones, por ejemplo la de formar parte en alguna de las muchas cubiertas que conforman una bola de golf.

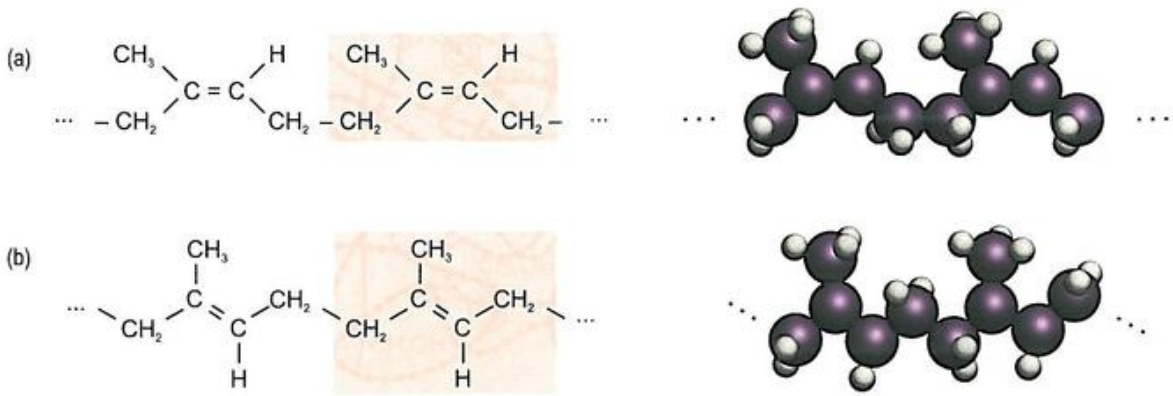
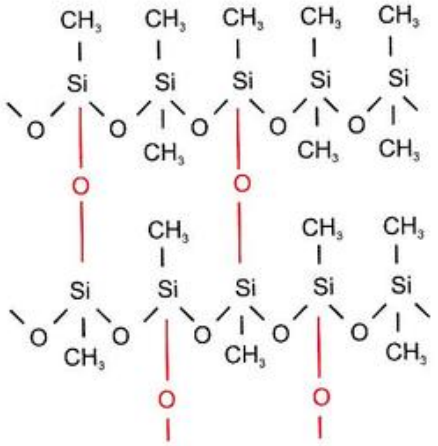


Figura 6.16. Representación esquemática y modelo de bolas de una molécula de: (a) caucho y (b) gutapercha.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

límeros que constituyen estos cauchos sintéticos se obtienen por polimerización de diversos monómeros como butadieno, cloropreno y estireno (fenileteno), principalmente. Por ejemplo, el *caucho buna* está constituido por polibutadienos; el *caucho SBR*[13], como ya se ha dicho, está formado por copolímeros de butadieno y estireno, y el popular *neopreno* está compuesto por policloroprenos. Además, son posibles cauchos de siliconas. (Lea la Nota 6.5 para conocer algunos detalles históricos de este sorprendente desarrollo).

En todos los casos citados, las características elásticas y resistentes se consiguen mediante la correspondiente vulcanización, entendida en un sentido amplio, puesto que el elemento químico que establece los puentes no siempre es el S; a veces, el O desempeña un papel similar. Así ocurre, por ejemplo, en el caucho de silicona:



(6.17)

[13] Del inglés *Styrene-Butadiene Rubber*.

Por lo general, el entrecruzamiento entre cadenas se lleva a cabo merced a la presencia de dobles enlaces en las mismas, que se convierten en simples tras el establecimiento de los enlaces cruzados. No obstante, esto no siempre es así, como lo demuestra el caso de los cauchos de silicona, discutidos anteriormente, para los que el proceso de vulcanización es más complejo. Pero, además de la viabilidad del entrecruzamiento, también es necesaria una correcta disposición espacial de los grupos laterales. En este sentido, las isomerías trans dificultan claramente la formación de puentes. En cualquier caso, la disposición cis, que favorece el entrecruzamiento, está lejos de procurar un carácter ligeramente cristalino. La realidad es que los elastómeros son completamente amorfos.

Aunque el entrecruzamiento es la clave de la estabilidad dimensional y térmica de la mayoría de los elastómeros, existe un grupo de ellos que no se basan en este principio. La Figura 6.17 muestra la estructura interna de un material constituido por copolímeros en bloque de butadieno y estireno (SBR), diseñado de modo tal que los bloques de estireno están localizados únicamente en los extremos de las cadenas y solo representan un 25 % de la longitud de estas.

Esta extraña disposición tiene un curioso efecto: los extremos de las cadenas experimentan fuerzas intermoleculares superiores a las que intervienen en el resto de las cadenas. Como resultado de esta interacción, las cabezas y las colas se reagrupan en dominios esféricos, muy resistentes y rígidos, que impiden el deslizamiento de las cadenas. El cuerpo de las cadenas adopta una disposición más o menos plegada rellenando el espacio entre esfera y esfera, lo que confiere elasticidad al conjunto.

El caucho SBR es el caucho sintético con mayor volumen de producción mundial. Su principal aplicación es la fabricación de neumáticos.

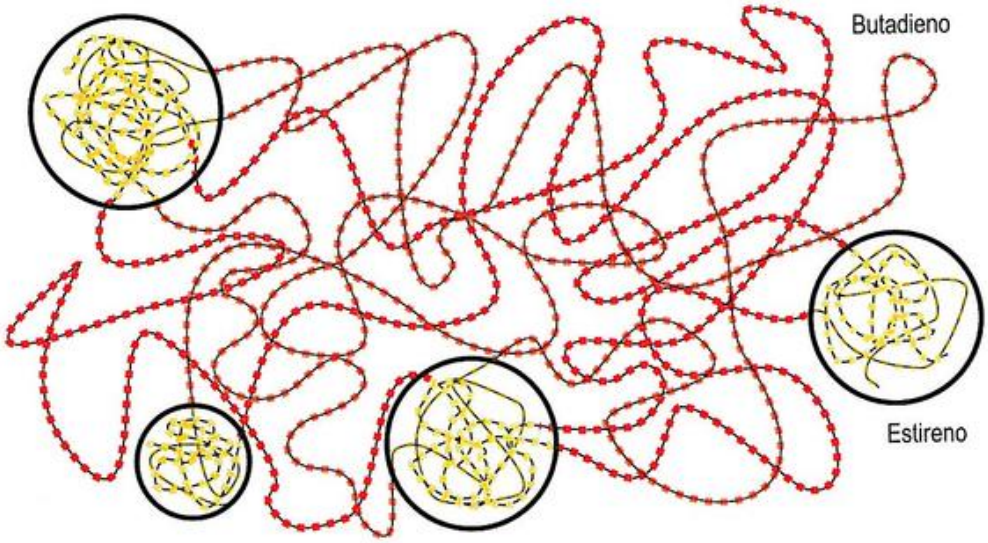


Figura 6.17. Representación esquemática de un material constituido por copolímeros en bloque de butadieno y estireno.

6.3.3. Termoestables

El comportamiento rígido de los materiales termoestables es consecuencia de su estructura molecular con enlaces entrecruzados. Por ejemplo, la *baquelita*[14] está constituida por polímeros obtenidos por condensación de *fenol*, C_6H_5OH, y *formaldehído (metanal)*, CH_2O. La Figura 6.18 ilustra, esquemáticamente, el proceso de síntesis de la *baquelita*.

La modificación de alguno de los constituyentes del polímero da lugar a gran variedad de materiales, que reciben el nombre conjunto de *resinas fenólicas*.

La mayoría de los polímeros pueden entrecruzarse mediante la acción de los pertinentes agentes de entrecruzamiento. Por ejemplo, si, durante la polimerización de estireno, se añaden cantidades variables de 1,4-divinilbenceno, se obtiene un material constituido por cadenas de poliestireno, pero mucho más rígido que el correspondiente termoplástico. La rigidez es consecuencia del entrecruzamiento provocado entre las cadenas de poliestireno. Un caso que se conoce desde hace más tiempo es la *ebonita*. La ebonita resulta de la **sobrevulcanización** del caucho, es decir, de una vulcanización excesiva. El grado de entrecruzamiento alcanzado entre las cadenas de isopreno llega a ser tan alto que el material se vuelve completamente rígido y no presenta sus peculiares propiedades elásticas.

[14] La *baquelita* fue el primer material polimérico totalmente *sintético*. Fue creada por primera vez en 1907 por el investigador belga, y Premio Nobel de Química, Leo Baekeland, a quien debe su nombre. Anteriormente, en 1872, Adolf von Baeyer estuvo cerca de conseguir su síntesis, pero no lo logró. La baquelita puede moldearse a medida que se forma y se endurece. Es muy mala conductora de la electricidad y del calor, es resistente al agua y a muchos otros disolventes, y es fácilmente mecanizable. La baquelita fue rápidamente empleada en la fabricación de carcasas de teléfonos y radios (antes fabricados con madera y metal). Hoy en día, continúa utilizándose en piezas aisladoras eléctricas, piezas de freno de automóviles, mangos de sartenes y demás utensilios de cocinas, entre otros.

La conformación de los materiales termoestables se realiza en dos etapas. Primero se prepara un polímero lineal de baja masa molecular, denominado **prepolímero**, que se introduce fundido en un molde. En una segunda etapa (la denominada *curado*), el material se endurece por la acción del calor, de la presión y por efecto de catalizadores, o por todo conjuntamente. Durante esta etapa, se producen importantes transformaciones químicas y estructurales a nivel molecular que conducen a la estructura final, entrecruzada y reticular, característica de los termoestables.

La formación de una estructura reticular podría hacer pensar que los termoestables tienen carácter cristalino. No es así. El entrecruzamiento se lleva a cabo de modo bastante aleatorio, lo que hace imposible el ordenamiento cristalino.

Ejercicio resuelto 6.6

Cierto polímero se elabora a partir de cantidades iguales de masa de isopreno ($C_4H_5CH_3$) y butadieno (C_4H_6).

a) Nombre el proceso de elaboración y realice un esquema de la estructura del polímero resultante teniendo en cuenta las proporciones de partida.

b) Determine cuál es la fracción molar de cada uno de los componentes.

c) Calcule la masa de azufre que debe añadirse a 2 kg de este polímero para producir un 1 % de todos los enlaces cruzados posibles. Indique cómo se denomina este proceso y qué tipo de polímero se tiene antes y después del proceso.

d) Si el porcentaje de enlaces se elevase hasta el 100 %, señale qué tipo de polímero se obtendría y determine la cantidad de azufre necesaria para ello.

Datos: $M(C_4H_5CH_3)$ = 68.13 g/mol, $M(C_4H_6)$ = 54.1 g/mol y M(S) = 32.06 g/mol.

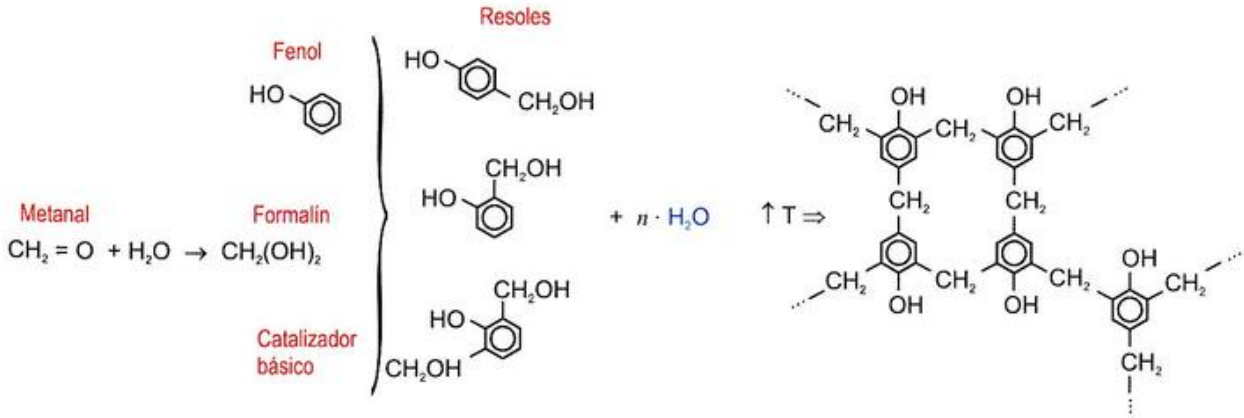


Figura 6.18. Proceso de síntesis del termoestable baquelita a partir de la reacción de fenol y formaldehído (metanal). La estructura se ramifica en todas direcciones. El entrecruzamiento de las cadenas proporciona un polímero absolutamente rígido e insoluble.

© Ediciones Paraninfo

6.3.4. Soluciones sólidas poliméricas

Muchos «plásticos» comerciales, pese a estar constituidos por dos o más componentes, constituyen auténticas soluciones sólidas pues son microscópicamente homogéneos.

Estas soluciones sólidas pueden obtenerse de dos formas diferentes. La primera de ellas consiste en mezclar cadenas de diferentes especies (homopolímeros), de modo que el conjunto resulte microscópicamente homogéneo (esto es, una *mezcla homogénea*). Excepto por la enorme diferencia entre los tamaños moleculares y su estado, esta solución puede equipararse a la que forma el azúcar diluido en agua. Una solución sólida polimérica de este tipo sería la formada por macromoléculas de poliestireno (PS) y de polibutadieno (PB) (Figura 6.19a).

La segunda forma de obtener soluciones sólidas es mediante el empleo de *copolímeros al azar*, cadenas que contienen varios tipos de mero dispuestos sin ningún orden ni concierto. Esto ocasiona una distribución aleatoria de meros, lo que garantiza una distribución completamente homogénea en la escala macroscópica (Figura 6.19b).

Así pues, es posible mezclar diferentes homopolímeros para obtener una solución sólida polimérica siempre que los polímeros intervinientes presenten cierto grado de afinidad mutua, que evite la segregación de un tipo y otro, o que se empleen copolímeros. La ventaja de la mezcla de polímeros frente al uso de copolímeros reside en su menor coste, sin menoscabo de la capacidad de control de las propiedades finales del material.

Lógicamente, nada impide la mezcla de homopolímeros con copolímeros o de diferentes copolímeros. Las posibilidades, como puede fácilmente entenderse, son muy amplias.

6.3.5. Aditivos

Las propiedades de un material polimérico pueden modificarse considerablemente mediante la incorporación de aditivos. Por ejemplo, artículos tan diferentes como neumáticos, látex para tapizados, gomas elásticas o gomas de borrar están preparados a partir de un solo material: el caucho natural o sintético (esto es, extraído del árbol o creado en laboratorio), y son precisamente los aditivos los que confieren al caucho las propiedades específicas para cada uno de los usos del producto final.

Los aditivos pueden llegar a representar hasta un 50 % de la masa del producto final y tienen funciones muy específicas. Por ejemplo, los **plastificantes** (disolventes orgánicos no volátiles y aceites alifáticos) son necesarios para conferir flexibilidad. Con este fin, por ejemplo, se añaden poliésteres de baja masa molecular durante el proceso de fabricación del policloruro de vinilo, PVC. Los **lubricantes** (ceras y ácidos orgánicos) facilitan el procesado impidiendo que se adhieran a las superficies metálicas. Los **estabilizantes** se añaden al material fundido para preservarlo de la degradación causada por el paso del tiempo. Por ejemplo, si se añade un poco de NaOH al policloruro de vinilo, se neutraliza la liberación del peligroso HCl. Otros aditivos protegen a los materiales frente a eventuales procesos de oxidación (**antioxidantes**) o impiden la acumulación de carga electrostática (**agentes antiestáticos**). Los **agentes de fotodegradación** generan compuestos químicos muy reactivos por acción de la luz ultravioleta que fragmentan el polímero a nivel molecular y lo convierten en biodegradable.

Para hacer el artículo final más fuerte y resistente, el polímero principal suele mezclarse con otros polímeros más consistentes, aunque también es muy frecuente la utilización de materiales de relleno (talco y carbonato de calcio). Muchos aditivos son **agentes ignífugos** que tienen la misión de retardar la combustión de los materiales.

Para la fabricación de espumas plásticas, es frecuente la incorporación al material polimérico fundido de un producto químico (**gasificante** o **espumante**) que se descompone en las condiciones de polimerización para dar un gas inerte como CO_2 o N_2, que forma burbujas en la masa líquida, y deja cavernas en el material solidificado.

Por último, es frecuente la utilización de **colorantes**, generalmente compuestos orgánicos complejos, pero también pigmentos inorgánicos.

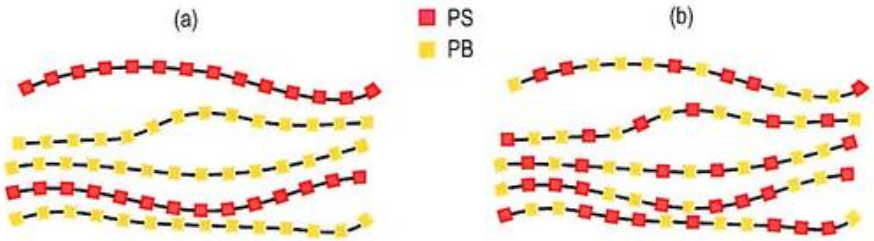


Figura 6.19. Solución sólida polimérica (esquema bidimensional). (a) Solubilidad mutua de dos polímeros dentro de una única fase. (b) Copolímero aleatorio con meros de estireno y butadieno.

6.4. Más allá de los polímeros convencionales

La capacidad de formar polímeros no es una característica exclusiva del carbono, también el silicio posee esa virtud, aunque en menor medida que aquel. Otros elementos, como el azufre, el fósforo y el nitrógeno también pueden formarlos, aunque ciertamente su capacidad es más limitada. Incluso el propio carbono puede formar polímeros más complejos no basados en hidrocarburos. Por ejemplo, recientemente, se ha conseguido polimerizar fullerenos C_{60}, aplicando elevadísimas presiones y altas temperaturas. Se consiguen así largas cadenas en las que los C_{60} se unen entre sí mediante enlaces covalentes y que, a su vez, se mantienen unidas por fuerzas secundarias (Figura 6.20a), o estructuras reticulares muy «abiertas», que dan lugar a materiales que comparten propiedades con el diamante (Figura 6.20b).

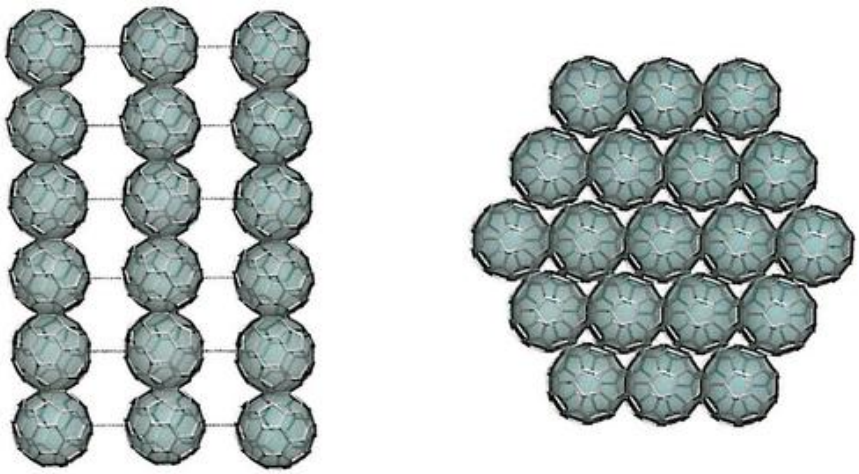


Figura 6.20. Polímeros del fullereno esférico C_{60}. (a) Largas cadenas de C_{60} enlazadas covalentemente se mantienen ligadas por fuerzas secundarias. (b) Estructura reticular en la que los C_{60} se mantienen unidos a sus vecinos solo mediante enlaces covalentes. El caso (a) equivaldría a un termoplástico; el (b), a un termoestable, salvando las diferencias.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

6.1. Para la fabricación de PP, se mezclan cantidades iguales (en masa) de dicho polímero con tres grados de polimerización distintos. Si el grado de polimerización del segundo grupo es de 1.5 veces el del primero y el del tercero, el doble que el del primero y la masa molecular promedio en masa resulta $\overline{M}_M$ = 378 002 g/mol, calcule el grado de polimerización de los tres grupos de PP empleados.

Datos: M(C) = 12.01g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y M(H) = 1.01 g/mol.

Solución: 5 987, 8 980 y 11 974.

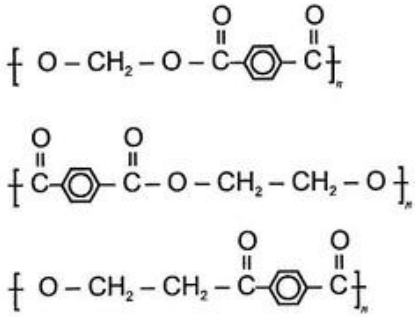
6.2. Un poliacrilonitrilo (PAN) se ha fabricado mediante mezcla de cantidades conocidas de diferentes PAN, de los cuales se conocen, además, los intervalos de masas de las cadenas que los conforman (vea la tabla adjunta). Determine el índice de polidispersión del material obtenido.

Masa molecular cadenas (g/mol)	Cantidad añadida (g)
2 000 - 9 000	10
11 000 - 14 000	3
19 000 - 22 000	9
42 000 - 48 000	8
63 000 - 72 000	5

Solución: 2.18.

6.3. El PET es un polímero que se obtiene mediante un proceso de polimerización entre el ácido tereftálico ($HOCH_2CH_2OH$) y el 1,2-etanodiol (HO_2C –⟨○⟩– CO_2H).

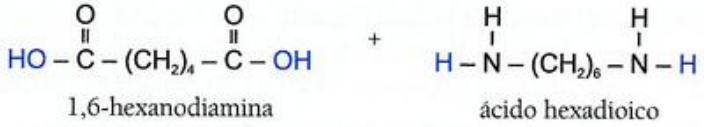
a) Escoja de entre las siguientes, la unidad estructural del PET:



b) Indique qué método de polimerización se ha empleado.

Solución: (a) Segunda y (b) Polimerización por condensación.

6.4. El nailon-6,6 es un polímero formado por condensación, cuyo nombre deriva de los 6 átomos de C que tienen cada uno de los monómeros que lo conforman:



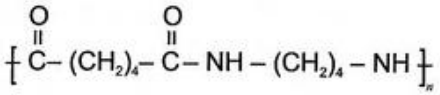
1,6-hexanodiamina ácido hexadioico

Calcule qué masas de cada uno de los monómeros será necesario combinar para conseguir 15 kg de nailon-6,6.

Datos: M(C) = 12.01g/mol, M(O) = 16.00 g/mol, M(N) = 14.01 g/mol y M(H) = 1.01 g/mol.

Solución: 9 685.44 g de 1,6-hexanomdiamina y 7 702.76 g de ácido hexadióico.

6.5. Una poliamida tiene la siguiente unidad mérica:



a) Escriba los monómeros a partir de los cuales se obtiene.

b) Comente si considera que la interacción entre las cadenas de esta poliamida será más o menos intensa que la que se produce en otra poliamida, el nailon-6,6.

Solución: (a) $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$ y $H_2N(CH_2)_4NH_2$ y (b) Más intensas.

6.6. Considere los dos polímeros siguientes: PVC sindiotáctico y un copolímero de teflón injertado con poliestireno isotáctico (el estireno es el fenileteno y el teflón es el politetrafluoroetileno).

a) Escriba su configuración o fórmula estructural.

b) Indique razonadamente cuál de los dos polímeros es menos cristalino.

Solución: (b) El copolímero de teflón-poliestireno.

6.7. Conocida la densidad de un PE cristalino, 0.998 g/cm^3, y del mismo en estado amorfo, 0.870 g/cm^3, calcule la densidad de una muestra de PE con un 75 % de cristalinidad.

Solución: 0.963 g/cm^3.

6.8. Controlando la ramificación de las cadenas del PE, puede conseguirse PE de alta y de baja densidad, denominados respectivamente PE-HD y PE-LD. El diferente grado de ramificación de sus cadenas determinará la densidad y el grado de cristalinidad del PE. Sabiendo que la densidad de un PE-LD es δ (PE-LD) = 0.917 g/cm^3 y la de un PE-HD es δ (PE-HD) = 0.955 g/cm^3.

a) Determine cuál de las dos variedades tendrá las cadenas más ramificadas.

b) Estime el porcentaje de cristalinidad de ambos materiales.

Datos: δ_c = 0.998 g/cm^3 y δ_a = 0.870 g/cm^3.

Solución: a) PE-LD y b) PE-LD = 39.96 % y PE-HD = 69.39 %.

6.9. El PE es el material más comúnmente empleado para fabricar papel *film* de uso en cocina. Se conoce que, en un rollo de 30 m de longitud, 30 cm de ancho y 12.15 µm de espesor, el número aproximado de átomos de H es $9 \cdot 10^{24}$. Señale el tipo de PE que se ha empleado.

Datos: M(C) = 12.01 g/mol, M(H) = 1.01 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: PE-HD.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

6.10. El poli-cis-isopreno es una goma natural polimerizada a partir del isopreno (metil-1,3-butadieno). Considere una goma de poli-cis-isopreno que ha ganado un 5 % en masa de oxígeno por oxidación al aire. Suponga que el oxígeno origina enlaces cruzados similares a los del azufre en la vulcanización del caucho.

a) Indique qué fracción de los posibles enlaces cruzados se ha formado.

b) Explique cómo puede la oxidación causar la degradación de una goma.

Datos: M(C) = 12.01 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol, M(H) = 1.01 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: a) 21.25 % y b) Más enlaces cruzados provocan pérdida de elasticidad.

6.11. Razone si polímeros como el polietileno y el polipropileno son, en general, transparentes o translúcidos y argumente cómo será, desde el punto de vista de la transparencia, un elastómero obtenido a partir de la copolimerización de un 60 % de polietileno y 40 % de polipropileno.

Solución: (a) Translúcidos y (b) Transparente.

PREGUNTAS TIPO TEST

6.1. En relación con los materiales poliméricos, cuál de estas afirmaciones es incorrecta:
a) Tienen baja densidad.
b) Son generalmente no cristalinos.
c) Son generalmente conductores eléctricos.
d) Están formados por macromoléculas.

6.2. Solamente los polímeros que tienen un alto grado de cristalinidad presentan una temperatura de transición vítrea.
a) Verdadero.
b) Falso.

6.3. La longitud promedio de una molécula de polietileno es de 0.2 μm. ¿Cuál es el grado medio de polimerización para este material? La longitud de enlace C–C es de 0.154 nm, y el ángulo de enlace 109.5°.
a) 500.
b) 794.
c) 850.

6.4. Una de las siguientes características no atañe a los termoplásticos:
a) Son polímeros de cadenas largas unidas por enlaces secundarios.
b) Tienen temperatura de transición dúctil-frágil.
c) No fluyen a elevada temperatura.
d) Suelen ser amorfos.

6.5. En un termoplástico:
a) Los meros consecutivos se encuentran unidos por enlaces covalentes y los grupos laterales se unen a la cadena principal mediante enlaces secundarios.
b) Las distintas cadenas entre ellas, así como los grupos laterales a estas, se unen mediante enlaces secundarios.
c) Los meros consecutivos se unen mediante enlace covalente y las distintas cadenas mediante enlace secundario.

6.6. Referente a los materiales poliméricos termoplásticos:
a) Una vez conformados, no es posible su reciclaje.
b) Los isotácticos presentan mayor cristalinidad que los sindiotácticos.
c) En general, cuanto más amorfo es un termoplástico, más rígido y menos transparente resulta.

6.7. Indique la respuesta incorrecta:
a) La masa molecular media expresada como fracción numérica es menor o igual que la expresada como fracción en masa.
b) Para procesos de inyección de plásticos, es preferible utilizar cadenas de polímeros de pequeña longitud y alta dispersión de tamaño.
c) Un material polimérico con cadenas largas presenta una mayor resistencia mecánica que otro con cadenas cortas.

6.8. En un material polimérico ⅔ del total de sus cadenas tienen una masa de 2 500 g/mol y el tercio restante, de 1 000 g/mol.
a) Este material resulta más difícilmente inyectable que uno formado tan solo por cadenas de 2 500 g/mol.
b) La masa molecular media expresada como fracción numérica resulta ser mayor que expresada como fracción en masa.
c) La masa molecular media expresada como fracción en masa vale 2 250 g/mol.

6.9. El grado de cristalinidad de un material polimérico, expresado como porcentaje en masa de material cristalino (siendo δ la densidad medida en el material; δ_a, la densidad de la parte amorfa, y δ_c, la de la parte cristalina), se calcula como:

a) $\dfrac{\delta(\delta_a - \delta_c)}{\delta_c(\delta - \delta_a)} \cdot 100$

b) $\dfrac{\delta_c(\delta - \delta_a)}{(\delta_c - \delta_a)} \cdot 100$

c) $\dfrac{\delta_c(\delta - \delta_a)}{\delta(\delta_c - \delta_a)} \cdot 100$

6.10. En relación con los polímeros:
a) Todos ellos pueden cristalizar.
b) En los termoestables, sus macromoléculas se unen mediante enlaces covalentes.
c) La distribución sindiotáctica favorece la cristalinidad en menor medida que la distribución atáctica.
d) Los copolímeros en injerto tienen mayor tendencia a cristalizar que cualquier otra distribución.

PREGUNTAS TIPO TEST

6.11. En relación a los polímeros, entre las siguientes afirmaciones, elija la opción falsa:
a) La no cristalinidad de los polímeros se ve dificultada por un enfriamiento lento.
b) La copolimerización al azar promueve la no cristalinidad.
c) La disposición sindiotáctica de grupos sustituyentes favorece la cristalinidad.
d) Todas las anteriores son afirmaciones falsas.

6.12. La cristalinidad en los polímeros se ve favorecida por:
a) La rapidez del enfriamiento.
b) La existencia de grupos laterales muy voluminosos.
c) La pequeña longitud de las cadenas.
d) La elevada ramificación de las cadenas.

6.13. El grado de cristalinidad de un polímero termoplástico se ve favorecido por:
a) La copolimerización.
b) La regularidad estructural de las cadenas.
c) La adición de plastificantes.
d) La distribución al azar de sustituyentes voluminosos.

6.14. Puede establecerse una relación lineal entre la densidad de un polietileno lineal y:
a) Su grado de polimerización.
b) Su grado de cristalinidad.
c) La masa molecular de sus meros.

6.15. ¿Qué depende del proceso de fabricación de un material polimérico?
a) Su grado de cristalinidad y su grado de polimerización, pero no su masa molecular media.
b) Su grado de polimerización y su masa molecular media, pero no su grado de cristalinidad.
c) Su grado de cristalinidad, su grado de polimerización y su masa molecular media.

6.16. En los materiales poliméricos:
a) Los copolímeros en bloque y alternados promueven en mayor medida la no cristalinidad.
b) Los estereoisómeros isotácticos promueven en mayor medida la cristalinidad.
c) Cuanto mayor es la cristalinidad, menos rígido resulta el material.

6.17. Señale entre las siguientes afirmaciones sobre los polímeros la que no es correcta:
a) De denominan *estereoisómeros* los que tienen igual composición química y diferente estructura.
b) Los de tipo termoestables poseen macromoléculas unidas entre sí mediante enlaces covalentes.
c) La distribución sindiotáctica favorece la cristalinidad en menor medida que la distribución atáctica.

6.18. Entre los siguientes termoplásticos, indique el que tiene grupos laterales más voluminosos:
a) Polipropileno.
b) Polietileno.
c) Poliestireno.
d) Policloruro de vinilo.

6.19. De los cuatro polímeros que siguen, elija el que tiene más posibilidades de ser cristalino:
a) Polipropileno.
b) Poliestireno.
c) Politetrafluoretileno.
d) Copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

6.20. Indique cuál de las siguientes opciones contiene materiales poliméricos ordenados de mayor a menor cristalinidad:
a) Polipropileno sindiotáctico, polipropileno atáctico, PVC isotáctico y copolímero alternado de poliestireno-butadieno.
b) PVC isotáctico, polipropileno sindiotáctico, polipropileno atáctico y copolímero alternado de poliestireno-butadieno.
c) PVC isotáctico, polipropileno atáctico, polipropileno sindiotáctico y copolímero alternado de poliestireno-butadieno.

6.21. El PMMA es un polímero que resiste grandes temperaturas, tiene un bajo coeficiente de rozamiento y propiedades antiadherentes.
a) Verdadero.
b) Falso.

6.22. La estructura de los elastómeros consta de cadenas largas unidas entre sí por un pequeño número de enlaces covalentes cruzados.

a) Verdadero.

b) Falso.

6.23. Si el caucho natural se vulcaniza en exceso, se convierte en un termoestable.

a) Verdadero.

b) Falso.

6.24. Los elastómeros poseen las características que siguen, excepto una:

a) Tienen enlaces cruzados.

b) Su temperatura de transición vítrea está por encima de la temperatura ambiente.

c) Presentan excelente elasticidad a temperatura ambiente.

d) Son no cristalinos.

6.25. Las moléculas, en un polímero termoestable, están unidas entre sí por:

a) Puentes de hidrógeno.

b) Enlaces covalentes.

c) Fuerzas de Van Der Waals.

d) Enlaces secundarios.

6.26. Los polímeros termoestables se caracterizan por:

a) No poder ser reconformados.

b) No poseer enlaces cruzados.

c) Presentar buena plasticidad a alta temperatura.

d) Ser muy cristalinos.

6.27. Una de las siguientes características no es típica de los polímeros termoestables:

a) Poseen una estructura de tipo reticular con uniones covalentes entre las cadenas.

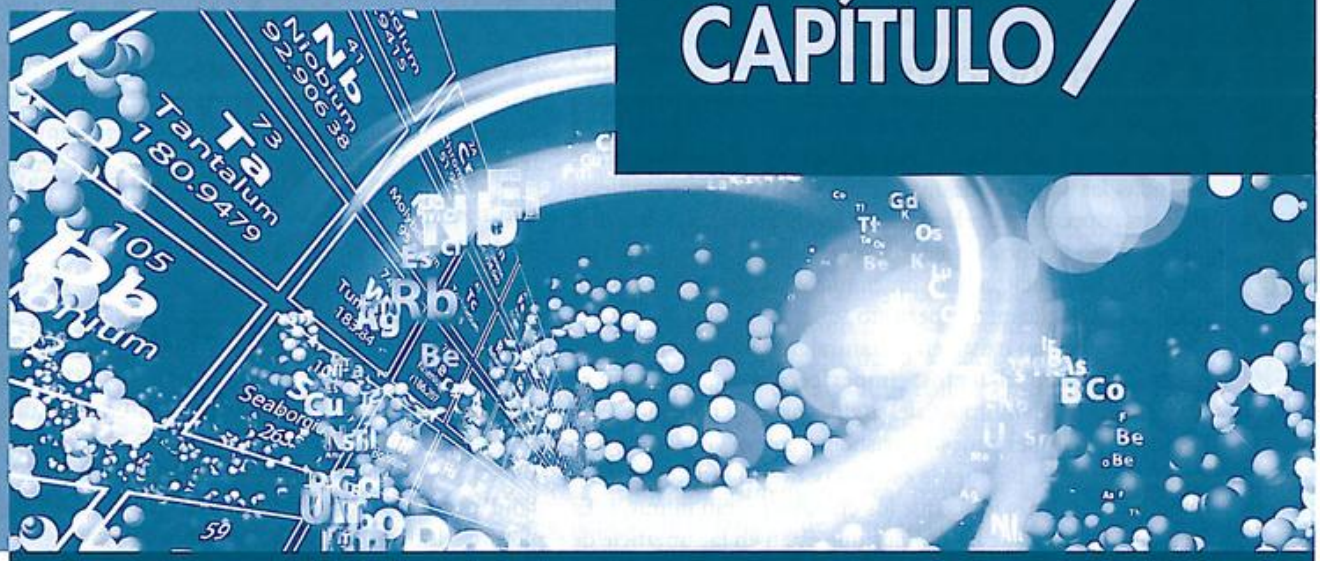
b) Son cristalinos.

c) Tienen una gran rigidez debido a los enlaces covalentes.

Solución de las preguntas tipo test

6.1. (c); **6.2.** (b); **6.3.** (b); **6.4.** (c); **6.5.** (c); **6.6.** (b); **6.7.** (c); **6.8.** (b); **6.9.** (c); **6.10.** (b); **6.11.** (d); **6.12.** (c); **6.13.** (b); **6.14.** (b); **6.15.** (c); **6.16.** (b); **6.17.** (c); **6.18.** (c); **6.19.** (c); **6.20.** (b); **6.21.** (b); **6.22.** (a); **6.23.** (b); **6.24.** (b); **6.25.** (b); **6.26.** (a); **6.27.** (b).

© Ediciones Paraninfo



CAPÍTULO 7

Imperfecciones cristalinas

CONTENIDO

7.1. Introducción
7.2. Clasificación de los defectos
7.3. Defectos volumétricos
7.4. Defectos superficiales
7.5. Defectos lineales
7.6. Defectos puntuales

RECURSOS DIGITALES

Nota 7.1. Necesidad de las dislocaciones
Nota 7.2. Energía de una dislocación
Nota 7.3. Concentración de defectos puntuales
Nota 7.4. El factor exponencial de Maxwell-Boltzmann
Nota 7.5. Frecuencia de salto
Nota 7.6. Vagabundeo atómico y difusividad

Adenda: Las matemáticas de la difusión

7.1. Introducción

Una vez concluida nuestra descripción de la escala atómica de todas las familias de materiales, es necesario completar algunos aspectos en relación con las estructuras cristalinas (sea cual sea el tipo de material) que aún no hemos analizado. Conviene decir cuanto antes que el concepto de **cristal ideal**, matemáticamente perfecto, que se ha descrito en capítulos previos no existe en la naturaleza. Todos los cristales reales contienen **defectos**: **imperfecciones**, desviaciones más o menos clamorosas del rígido orden cristalino. Para empezar, cualquier muestra cristalina con un tamaño finito deja de ser perfecta, pues la estricta periodicidad del ordenamiento cristalino exigiría que los cristales fueran infinitos. Es fácil de entender que los átomos que están en la superficie de un cristal deben estar en un estado especial, pues no tienen igual número de vecinos que los átomos del interior. Las superficies, por sí mismas, constituyen defectos.

En realidad, en los capítulos anteriores, ya habíamos apuntado la existencia de algunas imperfecciones. Por ejemplo, habíamos dicho que los átomos de cualquier material —también los de uno cristalino— no están quietos, sino que vibran en torno a sus posiciones de equilibrio con un incesante movimiento cuya intensidad depende de la temperatura. Dado que esta danza térmica no afecta a todos los átomos por igual, el fenómeno introduce claramente defectos. Otro ejemplo de imperfección cristalina, que ya se ha tratado, la constituyen los átomos sustitutivos o intersticiales de una solución sólida (metálica o cerámica) puesto que, en general, la ubicación de estos átomos es aleatoria, suponen una perturbación clara que rompe el orden de largo alcance característico de la cristalinidad.

Otros defectos omnipresentes en los materiales resultan, sin embargo, menos obvios, como la ausencia de átomos en posiciones que debieran estar ocupadas o la existencia de pequeñas «arrugas» dentro del propio cristal[1] y, sin embargo, estos defectos existen y en gran número.

Los defectos no son una mera curiosidad, muchas de las propiedades de los materiales cristalinos están influenciadas o totalmente controladas por ellos. Tanto es así que, en relación con determinadas propiedades, poco importa la naturaleza concreta de los átomos que conforman el cristal: lo verdaderamente crítico es el número y el tipo de defectos presentes. De este modo, en ocasiones, el cristal actúa como un mero soporte, como un mero contenedor de defectos.

Son muchas las propiedades dependientes de los defectos y las hay de toda índole: mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y químicas. El estudio de la repercusión de los defectos en las propiedades de los materiales cristalinos será el objeto del Bloque 3 de este libro. En este capítulo, solo nos ocuparemos de describir someramente los diferentes tipos de aberraciones o defectos que pueden encontrarse en los cristales.

7.2. Clasificación de los defectos

Los defectos suelen clasificarse en virtud del número de dimensiones que se ven afectadas por la aberración que introducen. Así, por ejemplo, los **defectos puntuales** (también llamados *adimensionales*) son aquellos en los que, como su nombre indica, la infracción de la cristalinidad que introducen está localizada en puntos aislados del cristal. La zona afectada por la perturbación es un volumen esférico, con centro en el defecto y diámetro de tan solo unas pocas distancias interatómicas.

Los **defectos lineales** (o *unidimensionales*) son aquellos en los que la irregularidad discurre centrada a lo largo de una línea, de longitud muy superior a la distancia interatómica. Nuevamente, en torno a dicha línea, la alteración no se extiende más allá de varios parámetros de red.

En los **defectos superficiales** (*bidimensionales*), la infracción se extiende por toda una superficie de tamaño muy superior al parámetro reticular. No obstante, la zona afectada, por encima y por debajo de la superficie, no cubre más allá de unos pocos parámetros reticulares.

En los **defectos volumétricos** (*tridimensionales*), la alteración se extiende a lo largo de muchos parámetros reticulares en las tres direcciones espaciales.

Los defectos puntuales pueden aparecer en los sólidos por calentamiento, por irradiación con partículas pesadas, por desviación estequiométrica o por fuerte deformación. Las deformaciones son también el origen de defectos lineales y superficiales, aunque los primeros también pueden originarse a causa de la existencia de impurezas en el líquido que solidifica y los segundos también pueden surgir como consecuencia de ciertas transformaciones que tienen lugar en los sólidos. Los defectos volumétricos se producen, por lo general, durante el crecimiento de los cristales o como consecuencia de ciertas acciones sobre ellos. Así, por ejemplo, la presencia de una gran cantidad de impurezas en la masa fundida que cristaliza puede ocasionar la precipitación de partículas grandes de distinta naturaleza. Otra clase de defectos volumétricos se debe exclusivamente al efecto de la temperatura.

[1] Nos referimos a las denominadas *dislocaciones*, de las que hablaremos algo más adelante, en el Apartado 7.5.

7.3. Defectos volumétricos

Los defectos volumétricos pueden ser poros de tamaño microscópico, grietas o partículas microscópicas de otras sustancias en el interior del material. Todos ellos suponen una discontinuidad de la red que interrumpe el ordenamiento cristalino. Pero el defecto volumétrico más común, pues está presente en absolutamente todos los cristales, lo constituyen las **vibraciones térmicas**. Los átomos, como hemos dicho en múltiples ocasiones, nunca están quietos, sino que vibran alrededor de su posición de equilibrio en la red cristalina. Se trata de un movimiento que ni siquiera cesa en el cero absoluto[2]. A temperatura ambiente, la frecuencia de su vibración puede llegar a ser de unos 10^{13} Hz. Al aumentar la temperatura, estas vibraciones atómicas se hacen más enérgicas y ello es la causa de que muchas propiedades de los sólidos, dependientes de la posición real de los átomos, varíen con la temperatura.

Las vibraciones atómicas serían meros defectos puntuales si no fuera porque afectan a todos los átomos de un cristal de manera conjunta. Para entender esta idea es bueno pensar en un cristal, no como algo rígido, sino más bien como un conjunto de bolas unidas unas con otras mediante muelles. Un esquema de esta *idealización* se muestra en la Figura 7.1.

Observando la Figura 7.1, es fácil comprender que la alteración de la posición de cualquiera de los átomos (bolas) repercutirá, tarde o temprano, en los demás. De hecho, es concebible pensar que ciertas perturbaciones térmicas viajan, a modo de olas, de un extremo a otro del cristal. Dado que las vibraciones son colectivas y afectan simultáneamente a amplias regiones tridimensionales del cristal, deben ser consideradas como defectos volumétricos.

Obviamente, las vibraciones de las que hablamos incrementan la energía del cristal, de hecho, esa es la manera que tienen los sólidos de absorber calor[3]. Este incremento de energía se ve atenuado por el aumento de entropía que acarrea la intensificación de la agitación atómica. (Como $G = H - TS$, los aumentos de H con la temperatura se verán en parte compensados por el incremento —por vía doble— del término TS).

A menudo, a temperaturas próximas a la ambiental, la dependencia térmica de la entalpía debida a las vibraciones atómicas puede expresarse (de acuerdo con la denominada *aproximación clásica*) como:

$$H = 3Nk_BT + PV \qquad (7.1)$$

siendo N el número de átomos en el cristal y k_B la denominada *constante de Boltzmann* ($k_B = R/N_A = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Dos aspectos cabría destacar de la Expresión (7.1). El primero se refiere al término PV. Dado que son las variaciones de energía y no sus valores absolutos lo que verdaderamente tiene interés, y puesto que los cambios de volumen en los sólidos suelen ser singularmente pequeños, el término PV tiene escasa repercusión en los procesos realizados a presión constante y es completamente nulo en los procesos a volumen constante.

[2] En efecto, si en el cero absoluto (0 K), los átomos estuviesen en completo reposo respecto a la red, eso significaría que se conocería con perfecta certeza su posición y su velocidad (nula). Pero, según el *principio de incertidumbre* de la física cuántica, velocidad y posición no pueden ser conocidas simultáneamente. Por tanto, en el cero absoluto, la energía de los átomos será ciertamente muy pequeña, pero no llegará a anularse: los átomos mantendrán unos agónicos espasmos.

[3] Los metales, como se verá, tienen una forma adicional de absorber calor que no está basada en la vibración de sus átomos, sino en el aumento de la energía cinética de sus electrones de enlace.

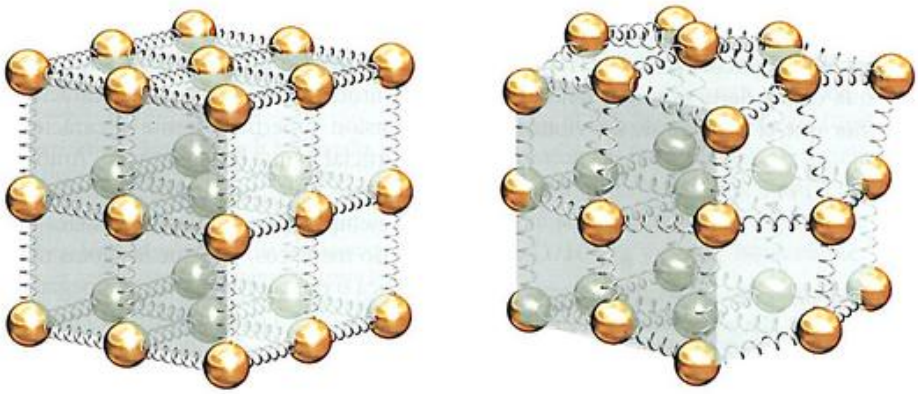


Figura 7.1. Modelo de bolas y muelles que representa una estructura cristalina. Las bolas representan a los átomos, y los muelles, a las fuerzas de enlace que los mantienen unidos.

© Ediciones Paraninfo

El segundo aspecto a tener en cuenta está relacionado con el término $3Nk_BT$, que corresponde a lo que en termodinámica se denomina *energía interna*. Este término se anula a la temperatura $T = 0$ K, lo que violaría el **principio de incertidumbre**. Por ello, la Expresión (7.1) solo debe verse como una aproximación, que fue corregida primero por Einstein y luego por Debye. (Estas correcciones serán estudiadas en el Capítulo 22 cuando se analicen las propiedades térmicas de los materiales). Ahora solo basta saber que la dependencia térmica de H es aproximadamente lineal para temperaturas no muy próximas al cero absoluto (lo que es completamente cierto).

Pues bien, si consideramos que las variaciones de volumen son despreciables, entonces la entalpía por unidad de volumen, h, se calcularía como:

$$h = 3nk_BT + P \qquad (7.2)$$

donde n representa la concentración atómica del material (que supondremos aproximadamente constante sea cual sea T). Entonces, el exceso de energía debido a las vibraciones térmicas a la temperatura T, por unidad de volumen, se calculará como:

$$\Delta h = h(T) - h(0) \simeq \left(3nk_BT + P\right) - \left(P\right) \simeq 3nk_BT \qquad (7.3)$$

A la temperatura ambiente (300 K) y tomando una concentración atómica típica de $5 \cdot 10^{28}$ *átomos*/m^3, la Expresión (7.3) arroja un valor de $\Delta h \approx 8.68 \cdot 10^8$ J/m^3; una cifra nada desdeñable.

Para completar el cálculo de la variación de energía libre necesitaríamos conocer cómo varía la entropía con la temperatura, consecuencia del incremento del desorden. Pero tal análisis es demasiado complejo para abordarlo en este momento, por lo que basta con tener presente que la vibración de los átomos permite explicar muchas propiedades de los sólidos (como la *difusión*, que se estudiará en el Apartado 7.6.4) y que el desorden introducido por tales vibraciones es insoslayable cuando la escala de tiempo del fenómeno a estudiar es mucho menor que el periodo de las vibraciones atómicas[4].

[4] Por ejemplo, la velocidad con la que se mueven los electrones en el interior de los sólidos es del orden de 10^6 m/s. Ello quiere decir que la distancia que separa dos átomos (unos 10^{-10} m) es cubierta en tan solo 10^{-16} s. Como este tiempo es bastante menor que el periodo característico de las vibraciones atómicas (del orden de 10^{-13} s), la explicación del fenómeno de conducción eléctrica (o *movimiento de electrones*) requerirá considerar que las posiciones de los átomos cambian con el tiempo.

7.4. Defectos superficiales

Los **defectos superficiales** más comunes son: las *superficies externas* de los sólidos cristalinos, los *límites de grano*, los *defectos de apilamiento* y los *límites de macla*. Describiremos cada uno de ellos a continuación.

7.4.1. Superficies

El simple hecho de la existencia de una superficie externa en un sólido cristalino ya supone un defecto superficial porque un cristal ideal, perfectamente periódico, debe ser necesariamente ilimitado. La coordinación atómica de los átomos de la superficie es, lógicamente, distinta de la de los átomos del interior: los átomos de la superficie solo tienen vecinos por una cara, por lo que su situación será menos estable que la de los átomos del interior (Figura 7.2a). En términos energéticos, esto equivale a decir que los átomos superficiales poseen más energía. Esta energía adicional, que denominaremos **energía superficial** y que representaremos por γ, suele expresarse en unidades de energía por unidad de área. Así, sus unidades habituales son julios o electronvoltios por m^2 o cm^2. Curiosamente, 1 J/m^2 equivale a 1 N/m, así pues, la energía superficial tiene también dimensiones de fuerza por unidad de longitud. Y ello tiene sentido pues la energía superficial se manifiesta como un estado tensional especial de los átomos de la superficie. En efecto, en su intento por reducir el exceso de energía, los átomos de la superficie se afianzan más fuertemente a sus vecinos (esta es la razón por la que dichos átomos se han representado deformados en la Figura 7.2b). Este incremento de la fortaleza de la unión se traduce en una suerte de tensión en la superficie: una fuerza sustentadora adicional, algo así como si una goma elástica envolviera a los átomos de la superficie y ayudara a retenerlos en sus posiciones. Si intentásemos estirar la superficie (lo que incrementaría su área y, por tanto, su energía), sentiríamos la acción opositora de esta fuerza.

Por todo ello, asociado al concepto de *energía superficial*, suele ir ligado el de **tensión superficial**. (En valor, ambas magnitudes son iguales, es el carácter vectorial asociado a la tensión superficial frente al carácter escalar de la energía superficial lo que las diferencia). Ambos conceptos son especialmente útiles en el caso de los líquidos ya que explican, por ejemplo, por qué las superficies de estos se curvan formando meniscos, por qué las gotas tienden a adoptar forma esférica o por qué se mantienen pegadas las lentes de contacto en los ojos. Los conceptos de *energía* y *tensión superficiales* también resultan de utilidad en la descripción de los sólidos, como ya se comprobará. Sin entrar en detalles, puede decirse que la tensión/energía superficial en los sólidos explica la gran avidez de los átomos superficiales por fijar átomos

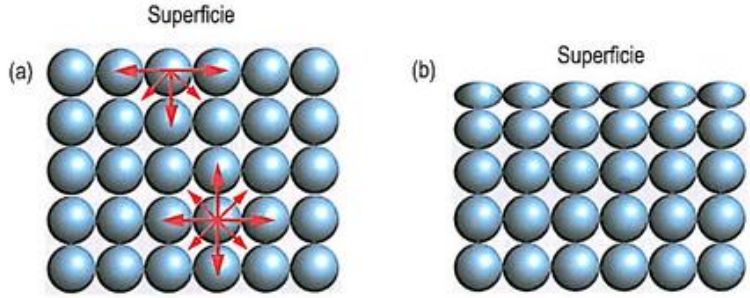


Figura 7.2. Representación esquemática de lo que acontece a los átomos de la superficie y del interior de un sólido cristalino: (a) Notesé cómo necesariamente debe variar su número de coordinación, (b) distorsión de los átomos provocada para favorecer la unión con los vecinos laterales, ante la ausencia de los vecinos superiores.

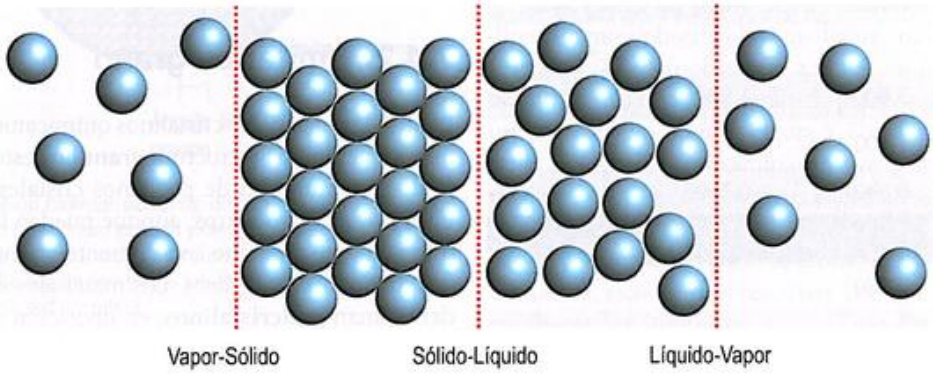


Figura 7.3. Representación esquemática de la variación de la coordinación de los átomos en las interficies vapor-sólido, sólido-líquido y líquido-vapor.

o moléculas del entorno (estableciendo enlaces secundarios con ellos), proceso que se denomina **adsorción**.

De forma general, la energía superficial será tanto mayor cuanto más abrupta sea la transición de un medio a otro, lo que, en primera aproximación, podemos cuantificar mediante la variación en el número de coordinación (Figura 7.3).

Es obvio que la energía superficial mayor de todas debe ser la correspondiente a la **interficie**[5] (frontera) sólido-vapor. Tomando esta energía, γ_{SV}, como referencia, las energías superficiales correspondientes a las otras dos interficies (la líquido-vapor y la líquido-sólido), designadas genéricamente como X e Y, pueden estimarse como sigue:

$$\gamma_{XY} = \left|\frac{Z_X - Z_Y}{Z_S - Z_V}\right| \cdot \gamma_{SV} \qquad (7.4)$$

Si el sólido tiene enlace covalente, metálico o secundario (esto es, está regido por fuerzas de corto alcance) y estructura más o menos compacta, entonces el número de coordinación en el interior del sólido será próximo a 10, $Z_S \simeq 10$; en el interior del líquido, será algo menor, digamos que $Z_L \simeq 4$, y, en el interior del vapor, completamente nula, $Z_V = 0$. Una simple sustitución en (7.4) conduce a que $\gamma_{LV} \simeq (4/10)\cdot\gamma_{SV}$, $\gamma_{LS} \simeq (1/10)\cdot\gamma_{SV}$ y a que, lógicamente, $\gamma_{SV} = 1\cdot\gamma_{SV}$.

Como regla práctica, puede tenerse presente que, en general:

$$\gamma_{SV} > \gamma_{LV} > \gamma_{LS} \qquad (7.5)$$

En la Tabla 7.1, se reúnen los valores de las energías superficiales de algunos materiales comunes. En los casos en

[5] Quizá le parezca novedoso el término *interficie*. En la bibliografía, pueden encontrarse otros términos alternativos como *intercara*, *interface* o *interfaz*. Descartados los dos últimos (*interface*, por ser un anglicismo innecesario, e *interfaz* porque su uso está recomendado para el ámbito de la informática), nos queda el término *intercara*. Nada hay en contra de este término, salvo la inconveniencia de no poseer una adjetivación automática (para lo que se recurre a menudo al adjetivo *interfacial*). El término que aquí proponemos, *interficie*, no solo es de uso frecuente en muchos países de habla hispana, sino que, además, tiene una forma adjetival inmediata: *interficial*. Aquí lo utilizaremos como sinónimo de *frontera* (este término, además, también tiene un adjetivo adecuado: *fronterizo*). Por tanto, no existe ninguna necesidad imperiosa de introducir nuevos términos, salvo la de emplear terminología más específica y evitar el empleo de otros términos más incómodos.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 7.1. Energías superficiales (en J/m²) de algunos materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y moleculares (faltan muchos datos porque no existen demasiadas fuentes que se hayan ocupado de estas difíciles medidas).

Material	γ_{SV}	γ_{LV}	γ_{SL}
Metálicos			
Ag	1.140	0.790	0.126
Al	0.980	0.325	
Au	1.485	0.364	0.132
Cu	1.725	0.625	0.177
Fe	1.950	0.780	0.204
Ni	2.280	0.866	0.255
Pd			0.209
Pt	3.000	1.000	0.240
W	2.800		
Zn	0.840	0.340	
Cerámicos			
BaF_2	0.280		
$CaCO_3$	0.230		
CaF_2	0.450		
LiF	0.340		
MgO	1.200		
NaCl	0.300		
Poliméricos			
PE	0.036		
PET	0.047		
PMMA	0.049		
PS	0.044		
PTFE	0.023		
PVC	0.038		
PVDC	0.049		
Moleculares			
Ácido acético	0.028		
Agua	0.072		
Etanol	0.022		
Glicerol	0.063		
Metanol	0.023		

los que es posible una validación, las estimaciones anteriores parecen suficientemente acertadas.

Por último, en el caso de los materiales con enlace iónico, las estimaciones anteriores no son válidas porque el enlace es de largo alcance, lo que se traduce en que no basta considerar la simple variación de la coordinación de los átomos en la interficie para conocer su exceso de energía.

Ejercicio resuelto 7.1

Estime las relaciones entre las energías superficiales de los planos {111}, {100} y {110} en los cristales CCC suponiendo superficies externas del material.

7.4.2. Límites de grano

Incluso los materiales cristalinos químicamente puros poseen internamente una estructura **granular**, esto es, están constituidos por multitud de pequeños cristales (típicamente, de unos pocos micrómetros, aunque pueden llegar a ser mucho más grandes) cada uno con diferente orientación cristalográfica, denominados *granos*. Los materiales así constituidos se denominan **policristalinos**, en oposición a aquellos que están constituidos por un único bloque de cristal, que se denominan **monocristalinos**. Los granos vienen a ser poliedros más o menos irregulares que encajan perfectamente unos con otros, como si se tratara de un puzle 3D (Figura 7.4).

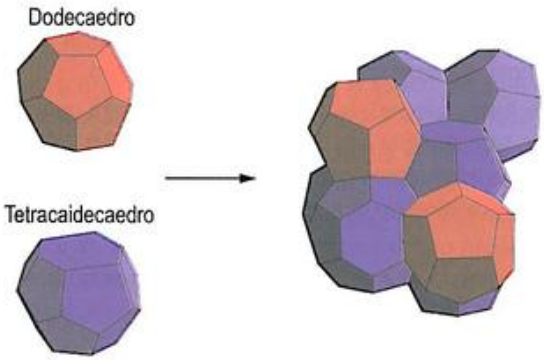


Figura 7.4. Representación esquemática de los granos de un material policristalino. Las formas poliédricas de los granos reales no suelen ser regulares, pero se aproximan mucho a los poliedros representados: el dodecaedro y el tetracaidecaedro.

Como la orientación cristalográfica varía al azar de uno a otro grano, los átomos situados en la frontera entre dos granos contiguos no siempre podrán acomodarse de tal modo que logren la coordinación óptima de la estructura en cuestión. Por tanto, tendrán un exceso de energía que puede cuantificarse también mediante una energía superficial. Dichas fronteras

constituyen imperfecciones cristalinas superficiales y se denominan **límites de grano** (Figura 7.5). Como se aprecia en ella, la magnitud de la desorientación entre los granos da lugar a *límites de grano de ángulo grande* (si el ángulo de desorientación es > 5°) o *de ángulo pequeño* (si aquel es ≤ 5°).

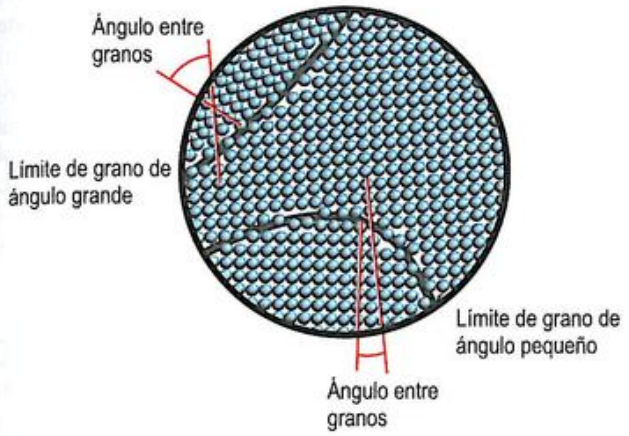


Figura 7.5. Recreación bidimensional de dos límites de grano en un material policristalino (*de ángulo grande* y *de ángulo pequeño*). El límite de grano es la región de transición entre un grano y otro (sombreada en el dibujo). En dicha región, no todos los átomos consiguen la coordinación que marca su red cristalina.

Como la transición entre un grano y otro es menos abrupta que entre el cristal y el gas que lo rodea, es lógico que los valores de las energías libres superficiales sean mayores en las superficies que en los límites de grano. Experimentalmente, se ha comprobado que, en términos promedios, $\gamma_{LG} \approx \gamma_{SV}/3$ y típicamente toma valores entre 0.2 y 1.0 J/m². (El modelo que, en el apartado anterior, ha permitido que se estimen los valores de γ_{LS} y de γ_{LV} como función de γ_{SV} falla estrepitosamente al tratar de estimar la energía superficial de una interficie sólido-sólido. En efecto, de acuerdo con la Expresión (7.4), dicha energía, γ_{SS}, habría de ser nula). Los valores típicos señalados son, como ya se ha dicho, valores promedios, y esto es así porque las energías superficiales de los límites de grano resultan ser muy dependientes de la desorientación cristalográfica entre los planos contiguos que forman el límite de grano. Se han propuesto diversas expresiones para dar cuenta de esta dependencia con el ángulo de desorientación, θ, una de las cuales, la ecuación de Read-Shockley, es la siguiente:

$$\gamma_{LG} = A\theta\left(B - \ln\theta\right) \qquad (7.6)$$

donde A y B son constantes empíricas. Como se observa en la Figura 7.6, la energía varía fuertemente para ángulos pequeños (< 8°), pero para ángulos mayores, la energía se estabiliza y tiende a hacerse constante.

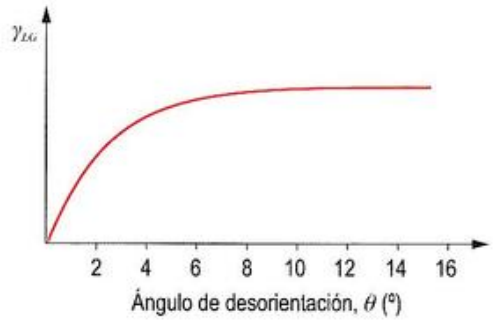


Figura 7.6. Forma aproximada de la variación de la energía superficial de un límite de grano en función del ángulo de desorientación dada por la Expresión (7.6).

Los límites de grano de un material policristalino son directamente observables mediante microscopía HRTEM (Figura 7.7a). No obstante, aunque de forma algo indirecta, los límites de grano también pueden ser observados con un microscopio óptico (Figura 7.7b). Previamente, hay que pulir la superficie a examinar y revelar los límites de grano mediante ataque con reactivos adecuados. Estos reactivos disuelven preferentemente los átomos ubicados en los límites de grano porque, al tener sus átomos mayor energía, son más inestables, esto es, más reactivos. (En este sentido, no se ven realmente los límites de grano, sino los surcos originados por el revelador, de anchura muy superior a la de un átomo).

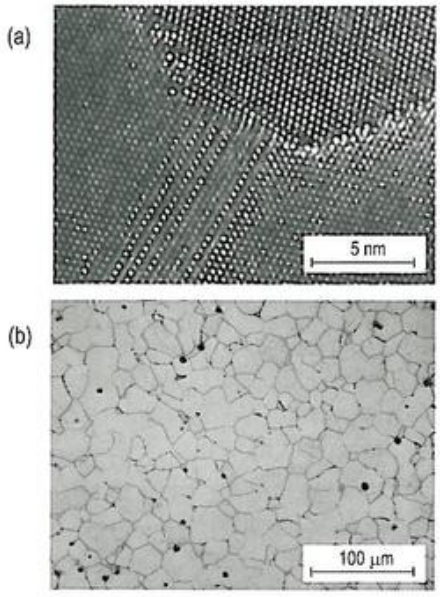


Figura 7.7. (a) Micrografía obtenida por HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) de un límite de grano en una muestra de Au (imagen cortesía de FEI Company, Eindhoven, Países Bajos; muestra cortesía de C. Kisielowski, National Center of Microscopy, Berkeley, EE. UU.). (b) Micrografía obtenida con un microscopio óptico de una muestra de Fe policristalina, que muestra los límites de grano.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Una última consideración algo molesta: si los límites de grano son defectos que añaden un exceso de energía, los materiales policristalinos deben poseer más energía que los correspondientes monocristalinos y, por tanto, deben ser menos estables. Sin embargo, lo habitual en la naturaleza son las formas policristalinas, ¿a qué será debido? Como se verá en el Capítulo 8, los agregados policristalinos son el resultado de la forma en la que se lleva a cabo el proceso de solidificación de los materiales cristalinos. Así pues, en cierto modo, la naturaleza se ve «obligada» a elegir las formas policristalinas[6].

7.4.3. Defectos de apilamiento

Un **defecto de apilamiento**[7] es una imperfección superficial consecuencia del apilamiento de un plano atómico fuera de su secuencia correcta, mientras que, a cada lado del fallo, la red es perfecta. Por ejemplo, ya se ha visto que la secuencia de apilamiento de planos compactos en un cristal ideal CCC puede describirse como ABC/ABC/ABC... Sin embargo, en algunos cristales reales CCC, esta secuencia de apilamiento puede verse alterada a, por ejemplo, ABC/AB/ABC/ABC... El error en la codificación del apilamiento se traduce en una región muy delgada de apilamiento HC en el seno de un cristal CCC, algo que puede originarse durante el crecimiento de los cristales[8] (Figura 7.8a). Igualmente, puede concebirse un defecto en la secuencia de apilamiento de la estructura HC que diera lugar a una región típicamente CCC. Por ejemplo, la secuencia AB/ABC/AB/AB..., contendría un defecto de este tipo (Figura 7.8b).

Las energías superficiales de los defectos de apilamiento, γ_{DA}, suelen ser menores que las de los límites de grano (una décima parte, por lo general). Así pues, estimativamente, podemos decir que $\gamma_{DA} \approx (1/10)\cdot\gamma_{LG} \approx (1/30)\cdot\gamma_{SV}$, lo que representa un valor típico de unos 0.05 J/m^2.

7.4.4. Límites de macla

Se llama **límites de macla** a las imperfecciones superficiales que separan dos partes de un cristal cuyas orientaciones cristalográficas son imágenes especulares una de la otra. Se denomina **macla** a la porción del cristal cuya orientación es imagen especular de la orientación de la matriz. La Figura 7.9 ilustra una macla y sus correspondientes límites.

[6] Por esta misma razón, cuando al material se somete a las condiciones adecuadas (temperatura elevada, principalmente), los granos crecerán de tamaño (engrosarán) en un intento por minimizar la energía total del material. Las respuestas apropiadas a estas cuestiones se tratarán en el Bloque II de este libro.

[7] O *defecto de empaquetamiento*.

[8] O también, por el movimiento de defectos lineales ocasionado por una deformación.

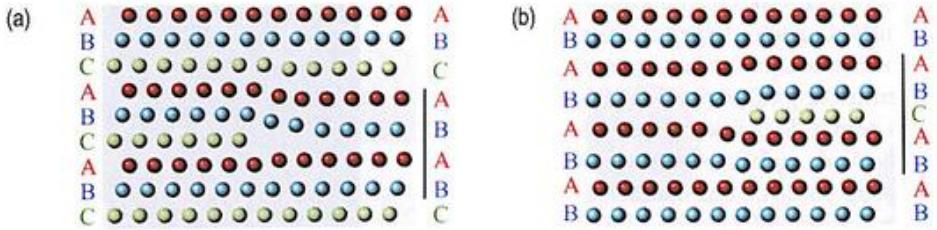


Figura 7.8. Defecto de apilamiento (a) en una estructura CCC, donde la secuencia del lado izquierdo (ABC/ABC/ABC/...) se transforma en parte a una secuencia HC (ABC/AB/ABC...), y (b) en una estructura HC, donde la secuencia HC (AB/AB/AB/AB/AB/...) se transforma en parte a una secuencia CCC (AB/AB/ABC/AB/AB/...).

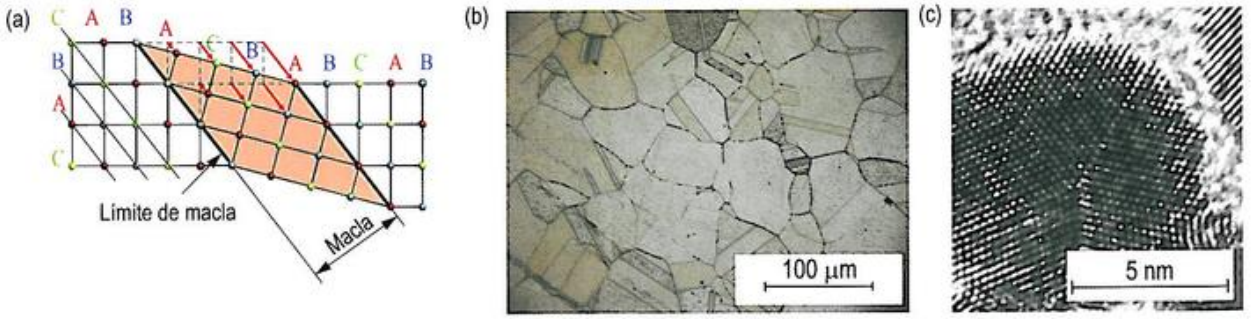


Figura 7.9. (a) Formación de una macla (región coloreada) en un material con red CCC. La nueva secuencia de apilamiento del material se denotaría como C/ABC/ABA/CB/ABC/AB...: (b) Micrografía óptica de una muestra de latón donde se aprecian múltiples maclas (líneas paralelas en el interior de los granos). (c) Imagen HRTEM del ordenamiento atómico en un límite de macla en el interior de un grano de Au (imagen cortesía de la Dr. Cristina Rojas, ICMSE - CSIC).

Desde el punto de vista energético, las maclas introducen una energía superficial menor que la correspondiente a los límites de grano. Modelos teóricos conducen a que la energía superficial de los límites de macla puede estimarse como $\gamma_{LM} \approx (1/20)\cdot\gamma_{LG} \approx (1/60)\cdot\gamma_{SV}$ (lo que quiere decir que tomará valores en torno a 0.025 J/m²).

Las maclas pueden originarse durante el crecimiento de los cristales o pueden ser producidas por deformación del cristal (un esfuerzo tangencial con una componente en la dirección del límite de la macla puede producir maclado). La aparición de maclas como resultado de la deformación de un cristal suele ser un mecanismo actuante generalmente cuando otras vías de deformación ya no son posibles. Estas otras formas de deformación consisten, como se verá en el apartado siguiente, en el desplazamiento de ciertos defectos lineales.

7.5. Defectos lineales

Los defectos lineales se llaman **dislocaciones**[9]. Conocer el comportamiento de estos defectos resulta fundamental para comprender muchas de las propiedades de los materiales, sobre todo las de índole mecánica. De hecho, el concepto de dislocación, como ya sucediera con el de los propios átomos, fue introducido teóricamente antes de que hubiese constancia experimental alguna de su existencia. Sencillamente, las dislocaciones eran necesarias para explicar los comportamientos mecánicos observados y, por ello, se postularon. Los cálculos teóricos indicaban que, para deformar un cristal metálico, serían necesarios esfuerzos mucho más elevados de los observados experimentalmente (Nota 7.1). Por ello, se presumió que, en los cristales, debían existir unos defectos que, de algún modo, facilitaran la deformación (algo así como una arruga o pliegue en el entramado cristalino situado alrededor de una línea imaginaria). Como, por la región del cristal por donde discurría el defecto, el ordenamiento debía estar *dislocado*, dichos defectos fueron denominados *dislocaciones*. No hubo que esperar demasiado para que fueran encontradas evidencias indirectas de la existencia de dichos defectos, con lo que se confirmaba lo que solo había sido una cómoda hipótesis de trabajo. Hoy en día, cuando las dislocaciones pueden ser observadas directamente mediante microscopía electrónica, no hay la menor duda de su existencia (Figura 7.10). Aunque, indirectamente, las dislocaciones también pueden ser observadas con microscopía óptica a través de las huellas (picaduras) de corrosión que dejan reveladores apropiados.

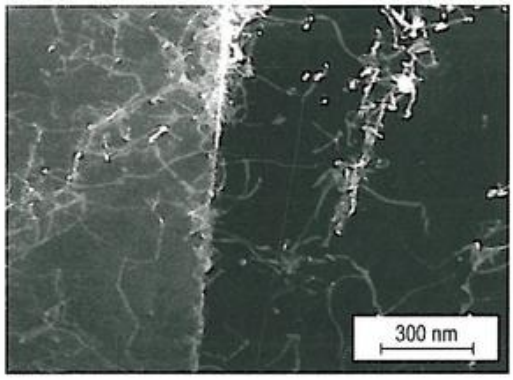


Figura 7.10. Micrografía de una muestra de acero inoxidable austenítico obtenida por microscopía electrónica de transmisión donde se observan dislocaciones (las líneas blancas curvadas que se aprecian por toda la imagen).

Las dislocaciones pueden ser de varios tipos: *de cuña*, *de tornillo* o *mixtas*. Estudiaremos ahora con detalle la geometría de cada una de ellas, y el tipo de movimiento atómico que pueden producir.

7.5.1. Dislocaciones de cuña

Una **dislocación de cuña** (o **de borde**) se origina cuando se introduce un semiplano extra de átomos en la red de un cristal perfecto. La Figura 7.11a ilustra esta situación.

[9] Aunque mucho más infrecuentes, también existen otros defectos lineales que no son dislocaciones y que están constituidos por asociación de defectos puntuales. Son ejemplos las llamadas *líneas de vacantes* o *líneas de átomos intersticiales*. (Para una cadena de defectos puntuales, el *vector de Burgers*, que se definirá más adelante, es igual a cero, lo que las distingue claramente de las dislocaciones).

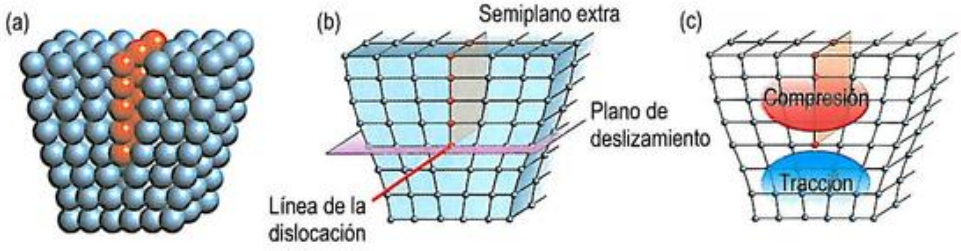


Figura 7.11. (a) Dislocación de cuña en un bloque cristalino. (b) Elementos descriptores de una dislocación de cuña. (c) La perturbación que origina una dislocación genera un estado tensional de compresión y de tracción por encima y por debajo del plano de deslizamiento.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

El plano transversal sobre el que descansa el semiplano adicional de átomos se denomina **plano de deslizamiento**[10]. (En este caso, la dislocación de cuña se representa por el símbolo ⊥ y, si el plano extra de átomos está situado por debajo del plano de deslizamiento, por T). Dicho plano de deslizamiento divide al cristal en dos mitades *perfectas* que, sin embargo, no acoplan perfectamente. Precisamente, la línea en torno a la cual se produce el mayor desajuste es considerada el centro del defecto y se denomina **línea de la dislocación** (Figuras 7.11a y 7.11b). En torno a dicha línea, existirá un efecto de compresión por encima del plano de deslizamiento y, justo lo contrario, por debajo de él (Figura 7.11c).

Geométricamente, el plano de deslizamiento puede describirse por un vector perpendicular (**vector normal**) que designaremos por $\vec{n}$ y la línea de la dislocación, por un vector tangente en todo punto de la misma, que llamaremos $\vec{t}$ (**vector tangente**). No obstante, los vectores $\vec{n}$ y $\vec{t}$ no son suficientes para caracterizar a la dislocación, pues ninguno de ellos aporta información sobre la magnitud de la perturbación que introduce el defecto. Para cuantificar precisamente esto, es decir, cuánto se desvía el cristal dislocado del ideal, se introduce el denominado **vector de Burgers** (o **vector desplazamiento**) de la dislocación, que representaremos por $\vec{b}$. Dicho vector puede determinarse teniendo en cuenta que una serie de vectores de la red que completan un circuito cerrado en un cristal perfecto no formarán un circuito cerrado si rodean a una dislocación. El vector necesario para cerrar el circuito es el vector de Burgers. La Figura 7.12 ilustra el procedimiento gráfico para determinar el vector $\vec{b}$.

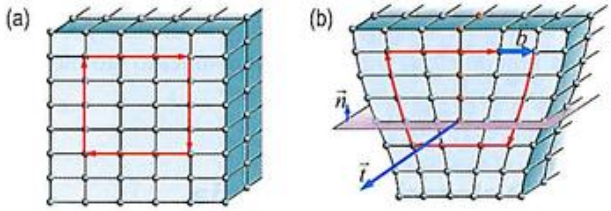


Figura 7.12. Procedimiento para determinar el vector de Burgers. (a) Circuito cerrado en un cristal libre de defectos. (b) El mismo circuito no se cierra en un cristal que contiene una dislocación de cuña. El vector de Burgers es el vector necesario para cerrar el circuito.

En las dislocaciones de cuña, se cumple que el vector de Burgers es siempre perpendicular a la línea de la dislocación ($\vec{b} \perp \vec{t}$) y paralelo al plano de deslizamiento, por lo que se cumplirá que $\vec{n} = \vec{b} \times \vec{t}$.

Con todo, la descripción anterior sigue siendo incompleta y, hasta cierto punto, ambigua. Por ejemplo, por lo dicho hasta ahora, nada impide que el plano de deslizamiento y el vector de Burgers sean cualesquiera. Esto no es cierto. Existe una preferencia clarísima por los planos y direcciones más compactas de la estructura cristalina. Ya vimos, cuando introdujimos en el Capítulo 3 el concepto de *sistema de deslizamiento*, que los planos y direcciones involucrados en el deslizamiento debían ser altamente compactos. Si la dirección del vector de Burgers coincide con una de máxima fracción de empaquetamiento lineal, entonces, y solo entonces, su módulo será igual a $2r$ (siendo r el radio atómico). Si este no es el caso, el vector de Burgers irá desde el centro de un átomo al centro del vecino más próximo y el módulo de $\vec{b}$ no será necesariamente igual a $2r$. La Figura 7.13 ilustra el conjunto de vectores característicos de las dislocaciones de cuña en las estructuras CCC y CCI.

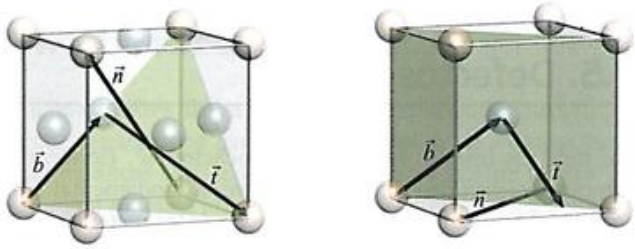


Figura 7.13. Trío de vectores característicos ($\vec{b}$, $\vec{n}$ y $\vec{t}$) de las dislocaciones de cuña en las estructuras CCC y CCI.

Aunque de importancia menor, además de los sistemas de deslizamiento que hemos descrito, las dislocaciones de cuña permiten explicar la existencia de límites de grano de ángulo pequeño como resultado del simple apilamiento de varias dislocaciones de este tipo una encima de otra. El efecto de varias de estas cuñas provoca el desalineamiento a uno y otro lado, lo que da lugar al mencionado límite de grano.

Ejercicio resuelto 7.2

Para las estructuras cristalinas CCC y CCI de los metales, el vector de Burgers $\vec{b}$ puede expresarse como $\vec{b} = (a/2)\ [h\,k\,l]$, donde a es la longitud de la arista de la celdilla unidad y $[h\,k\,l]$ es la dirección cristalográfica de mayor concentración atómica lineal.

Dibuje y designe el sistema de deslizamiento más probable en ambas estructuras.

a) Calcule y trace el vector de Burgers en dichas estructuras.

b) Determine el módulo del vector de Burgers para el cobre y el hierro sabiendo que el Fe es CCI con parámetro de red igual a 0.287 nm y que el Cu es CCC con parámetro reticular de 0.362 nm.

[10] El porqué de ese nombre se comprenderá más adelante.

Ejercicio resuelto 7.3

Como es sabido, para la estructura CCI, el sistema de deslizamiento más probable es el {110} ⟨111⟩.

a) Compruebe, no obstante, que el plano (123) y la dirección [11$\bar{1}$] también pueden formar un sistema de deslizamiento de dicha estructura.

b) Dibuje, en una o varias celdillas CCI, los vectores $\vec{b}$, $\vec{t}$ y el plano de deslizamiento de un sistema de deslizamiento del tipo referido en el apartado a) para una dislocación de cuña.

c) Explique por qué el primero de los sistemas de deslizamiento indicados resulta más favorable.

7.5.2. Dislocaciones de tornillo

Una **dislocación de tornillo** o **helicoidal** puede formarse a partir de un cristal perfecto al que se aplican esfuerzos cortantes (tangentes), en sentidos opuestos, en zonas del cristal separadas por un plano (Figura 7.14).

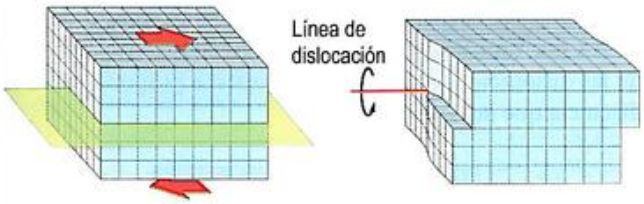


Figura 7.14. Formación de una dislocación de tornillo.

Como se aprecia en la Figura 7.14, tras la deformación, solo alrededor de la línea más avanzada del plano cortante (la que llamaremos *línea de la dislocación heliocoidal*) quedará una deformación permanente que se extenderá varias distancias atómicas. Mas allá de ese entorno, el cristal vuelve a ser perfecto.

En la dislocación de tornillo, el desalineamiento de los átomos es paralelo a la línea de la dislocación y no perpendicular a ella, como sucedía en las de cuña, lo que significa que el vector de Burgers es paralelo a la línea de dislocación ($\vec{b} \parallel \vec{t}$) y que podrían definirse, por tanto, infinitos planos de deslizamiento. El nombre de *dislocación de tornillo* le viene del hecho de que, si giramos en torno al eje de la dislocación, en dirección ascendente o descendente, moviéndonos de un átomo al átomo más próximo, la trayectoria trazada es una hélice, como se aprecia en la Figura 7.15. (Dependiendo, precisamente, de este sentido de giro, las dislocaciones de tornillo se representan por ⊙ o por ⊙).

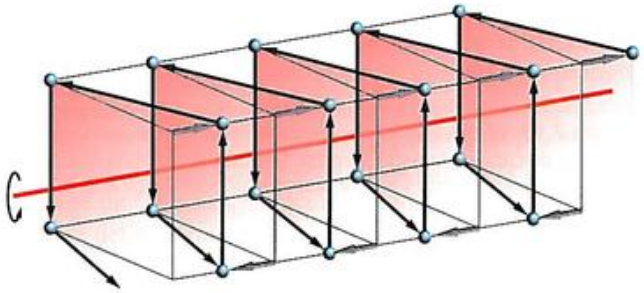


Figura 7.15. Trayectoria helicoidal en torno al eje de la dislocación, obtenida uniendo cada átomo en torno a la línea con su vecino más próximo.

Al igual que con las dislocaciones de cuña, el vector de Burgers puede determinarse trazando un circuito —que es *cerrado* en el cristal no dislocado— alrededor de la dislocación y viendo qué vector es necesario para cerrarlo. La Figura 7.16 ilustra este procedimiento gráfico y demuestra cómo $\vec{b}$ es paralelo a $\vec{t}$.

7.5.3. Dislocaciones mixtas

Ya se ha visto que, en las dislocaciones de cuña, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de la dislocación y, en las de tornillo, paralelo. Cabe plantearse si es posible que el ángulo formado entre los vectores $\vec{t}$ y $\vec{b}$ no sea ni 0° ni 90°. La respuesta es sí: es posible concebir una dislocación para la que $\vec{t}$ y $\vec{b}$ formen un ángulo que vaya variando según el punto de la línea de la dislocación y estará comprendido entre

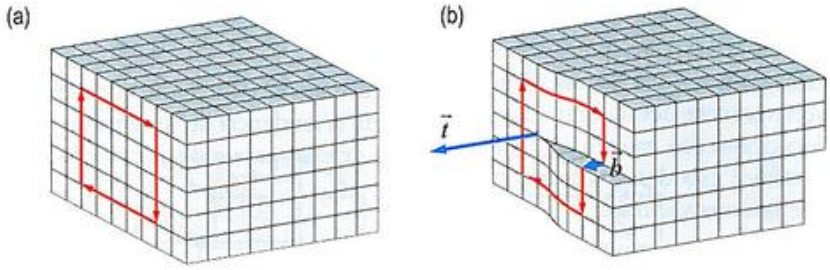


Figura 7.16. Procedimiento para determinar el vector de Burgers. (a) Circuito cerrado en un cristal libre de defectos y (b) el mismo circuito no se cierra en un cristal que contiene una dislocación de tornillo. El vector de Burgers es el vector necesario para cerrar el circuito.

© Ediciones Paraninfo

0° y 90°; tal dislocación no es ni de cuña ni de tornillo y, por ello, se denomina *mixta*. La Figura 7.17 ilustra una dislocación mixta en un cristal. La gran mayoría de las dislocaciones en los cristales son de este tipo.

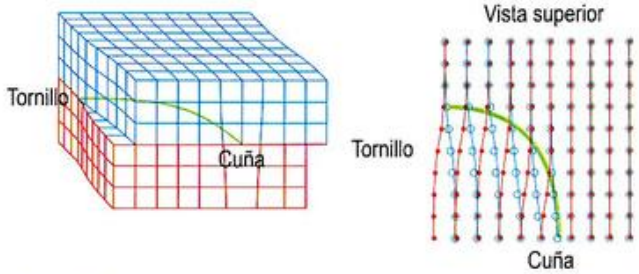


Figura 7.17. La dislocación representada es de tornillo en la parte izquierda y de cuña en la parte derecha. Dentro del cristal, la dislocación es de tipo mixto. La vista superior permite conocer la ubicación aproximada de los átomos en el interior del material.

7.5.4. Energía de una dislocación

Dado que el cristal ideal representa la situación de mínima energía libre posible, toda dislocación presente en un cristal real introduce un exceso de energía libre que es consecuencia de la perturbación que lleva aparejada. Independientemente de su carácter, puede demostrarse (Nota 7.2), en primera aproximación, que E_d, la energía asociada a una dislocación por unidad de longitud (forma habitual de cuantificar la magnitud de su perturbación), resulta ser proporcional al cuadrado del módulo del vector de Burgers y proporcional al denominado *módulo de cizalladura* o *de rigidez* (G) del material, una de sus características mecánicas. Esto es:

$$E_d \approx G b^2 \tag{7.7}$$

Tomando $4 \cdot 10^{10}$ N/m² y $2.5 \cdot 10^{-10}$ m como valores típicos de G y de b, respectivamente, se obtiene un valor de $2.5 \cdot 10^{-9}$ J/m para la energía de una dislocación por unidad de longitud.

La dependencia con el cuadrado de b tiene dos importantes consecuencias. La primera es que, cuanto menor sea b, menor será la energía, de ahí que el vector de Burgers se orientará preferentemente según direcciones de máxima compacidad, a lo largo de las cuales los átomos se encontrarán más próximos. La segunda es que, si una dislocación tuviese un valor de b excesivamente elevado, rápidamente se escindiría en varias dislocaciones con valores de b menores. La forma en la que se produce esta división ha de cumplir estrictamente las reglas de la suma vectorial.

Puesto que cada dislocación lleva asociada una energía adicional por unidad de longitud, la dislocación tenderá siempre a tener la longitud más corta posible para minimizar esta energía. Así, la dislocación se comportará como una pieza elástica: los lazos cerrados (dislocaciones cuyas líneas se cierran sobre sí mismas) tenderán a contraerse y a desaparecer, mientras que los lazos abiertos se contraerán y tratarán de hacerse tan rectilíneos como les sea posible. Si estirásemos de los dos extremos de una dislocación, sentiríamos la acción de una fuerza opositora. No es casualidad que las unidades de julios/metro, con las que se mide la energía por unidad de longitud de una dislocación, resulten equivalentes a newtons, unidad de fuerza. Si la energía superficial llevaba aparejada una tensión superficial, del mismo modo, puede hablarse de una *tensión lineal* ligada a la *energía por unidad de longitud*. (De lo dicho anteriormente, no debe extraerse la conclusión, sin embargo, de que las dislocaciones no pueden *generarse*; con el aporte adecuado de energía —vía deformación, por ejemplo—, ciertos puntos del cristal pueden convertirse en generadores de dislocaciones cerradas. Hablaremos de estas *fuentes de dislocaciones* en el Capítulo 14 dedicado al estudio de las propiedades mecánicas de los materiales).

Por último, hay que decir que, sean del tipo que sean, cuando dos dislocaciones se encuentran suficientemente próximas, interaccionan entre sí a través de sus campos de tensiones, lo que da como resultado una fuerza de atracción o de repulsión. Puede demostrarse que la magnitud de esta fuerza por unidad de longitud es proporcional a la energía de las dislocaciones (Gb^2) e inversamente proporcional a la distancia que las separa[11].

7.5.5. Una consideración termodinámica

Conviene advertir que las dislocaciones no son defectos en equilibrio termodinámico. Dado que la perturbación que supone una dislocación involucra a muchos átomos, la distorsión elástica que ello ocasiona será considerablemente grande, por lo que podemos concluir que el incremento de entalpía que introduce cada dislocación, ΔH, también será elevado. Sin embargo, la variación de entropía, ΔS, que la presencia del defecto acarrea no es muy grande dado que las dislocaciones están obligadas a disponerse a lo largo de unas muy limitadas direcciones cristalográficas, esto es, el número de *configuraciones* posibles es muy limitado. La conjunción de estos dos hechos hace que la variación de energía libre que introduce cada dislocación, ΔG, sea grande y también lo será la tendencia del sistema (*la fuerza promotora*) a deshacerse de ellas para reducir con ello la energía global.

[11] También estas cuestiones se abordarán con más detalle en el Capítulo 14, cuando se estudien detenidamente las propiedades mecánicas de los materiales.

7.5.6. Movimiento de dislocaciones

En relación al posible movimiento de las dislocaciones, resulta bastante acertada la comparación según la cual una dislocación (una de cuña por ejemplo) es como una *arruga* en el entramado cristalino. El sentido de esta comparación es el siguiente: es obvio que arrastrar una larga y pesada alfombra extendida sobre el suelo puede llegar a ser una tarea que requiera gran esfuerzo (Figura 7.18). Hay, no obstante, una forma más ingeniosa de lograrlo (aunque, ciertamente, más laboriosa). Este procedimiento alternativo podría consistir en originar una arruga o pliegue en un extremo de la alfombra y en deslizarlo —operación que requería un esfuerzo mínimo— hasta el otro extremo de la alfombra. El desplazamiento neto conseguido no sería muy grande, pero puede extenderse cuanto se quiera si el proceso se repite un buen número de veces. Lo verdaderamente interesante de todo esto es que el esfuerzo necesario para provocar el conjunto de todos esos pequeños desplazamientos es significativamente menor que el necesario para arrastrar toda la alfombra de un golpe.

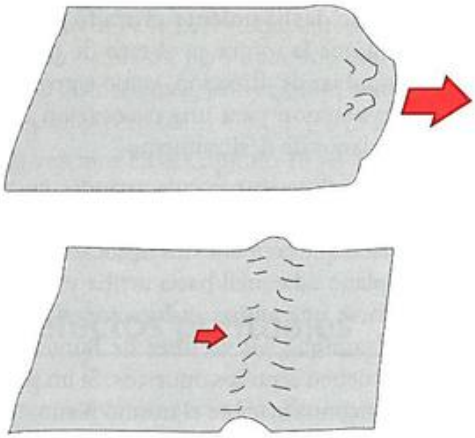


Figura 7.18. Para desplazar una alfombra podemos conseguirlo arrastrándola en su conjunto o deslizando una serie de arrugas o pliegues. La primera forma requiere, indudablemente, un esfuerzo superior.

Algo similar sucede en los cristales. Si pretendiésemos deslizar la mitad de un cristal sobre la otra mitad, si todos los átomos deslizaran simultáneamente (en bloque), la operación requeriría una fuerza muy elevada asociada a la rotura conjunta de un gran número de enlaces (tantos como columnas de átomos hubiese en el cristal considerado). Sin embargo, no es así como opera la naturaleza. Lo que realmente sucede es que, en la zona de la dislocación, las columnas de átomos rompen y cambian sus enlaces y, por tanto, se mueven de una en una. Esto es así porque se necesita mucha menos energía para desplazar las columnas de átomos haciéndolo individualmente que todas en bloque. Una vez que la fuerza es lo suficientemente intensa para iniciar el proceso, este prosigue muy rápidamente. En todo ello, las dislocaciones tienen mucho que ver pues facilitan enormemente el desplazamiento individual de las columnas de átomos. La Figura 7.19 ilustra cómo se mueve una dislocación de cuña y cuál es el resultado final del movimiento en un cristal que contiene una sola dislocación de cuña, sometido a fuerzas cortantes. Como se observa, durante el movimiento de la dislocación de cuña, no cambia el plano de deslizamiento. A este tipo de movimiento de dislocación se lo denomina **deslizamiento simple**.

Aunque este es el movimiento habitual de las dislocaciones de cuña, también es posible otra modalidad, aunque con mucha menos frecuencia, que se denomina **escalada**. Este movimiento se produce cuando la dislocación encuentra algún obstáculo en su plano de deslizamiento que le impide seguir avanzando. Estos obstáculos podrían consistir, por ejemplo, en la presencia de defectos volumétricos, superficiales, puntuales o incluso en la existencia de otras dislocaciones. En el movimiento de escalada, la dislocación no se mueve sobre el plano de deslizamiento, sino en sentido perpendicular a este y, para ello, es necesario que la dislocación, detenida por un obstáculo, encuentre una línea de vacantes (como se verá en el apartado siguiente, es un tipo de defecto puntual consistente en la ausencia de átomos en las posiciones esperadas) que le permita modificar su plano de deslizamiento (Figura 7.20). Dado que el movimiento de

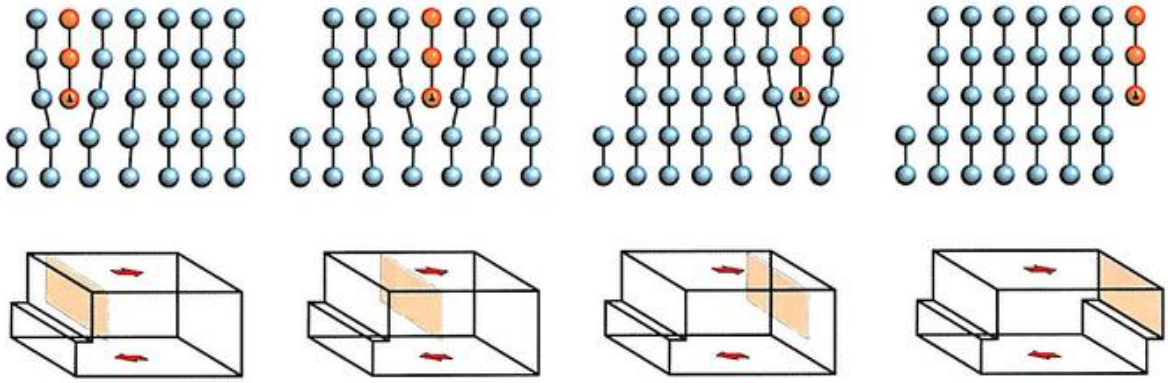


Figura 7.19. Movimiento de una dislocación de cuña. Se muestra tanto el detalle a nivel atómico como el efecto final sobre el material.

© Ediciones Paraninfo

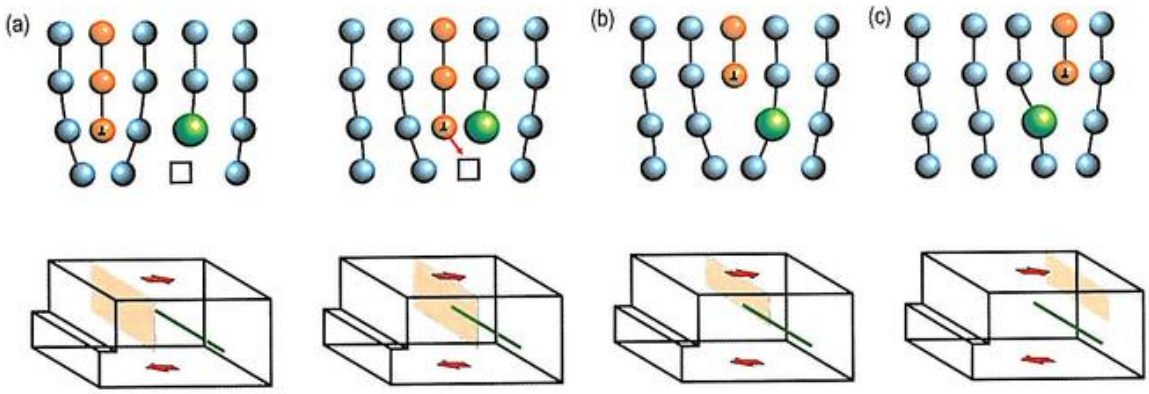


Figura 7.20. Movimiento de escalada de una dislocación de cuña. (a) La dislocación desliza hasta topar con un obstáculo. (b) Una vez detenida, la única opción de movimiento es el movimiento vertical (escalada) aprovechando la presencia de una línea de vacantes. (c) Posteriormente, el movimiento continúa por un nuevo plano de deslizamiento.

escalada requiere la presencia de defectos que acarrean un coste energético adicional, solo será posible a elevadas temperaturas.

Puede buscarse una nueva analogía considerando un taco de papeles en el que cada uno de ellos pueda asimilarse a un plano atómico. Si pretendiera romperse este taco en dos (rompiendo todos los papeles por la mitad), no intentaría romperse todo a la vez, sino que se comenzaría por un extremo y se extendería esa rotura hasta alcanzar a todo el taco. Este movimiento es similar al que ocurre en el movimiento de una dislocación de tornillo, donde la línea de la dislocación estaría situada justo en el lugar de rotura en cada instante y sería perpendicular al taco de papeles.

Las dislocaciones de tornillo pueden moverse en cualquier dirección dado que su vector de Burgers es paralelo a la línea de la dislocación y, aunque cambien de plano de deslizamiento, siguen siendo de tornillo. El movimiento más habitual, por requerir menor energía, es el denominado *deslizamiento simple*, bajo el cual, el plano de deslizamiento no cambia (Figura 7.21).

No obstante, cuando la dislocación encuentra obstáculos en su movimiento, el esfuerzo exterior aplicado puede ser suficiente para que se produzca el cambio de plano, lo que da lugar al denominado **deslizamiento cruzado** (Figura 7.22). Esto equivaldría a que la rotura en el taco de papeles mencionado pueda cambiar de dirección, como en realidad suele ocurrir. Según lo anterior, para una dislocación de tornillo existen infinitos planos de deslizamiento.

Una situación curiosa se presenta cuando, en su movimiento, tropiezan dos dislocaciones. En la Figura 7.23, se representa un cristal que contiene dos dislocaciones de cuña: una con el semiplano adicional hacia arriba y la otra, hacia abajo. Puede decirse que ambas dislocaciones tienen signo diferente porque, aunque sus vectores de Burgers tienen la misma dirección, tienen sentidos opuestos. Si un par de estas dislocaciones se encontrara sobre el mismo plano de desliza-

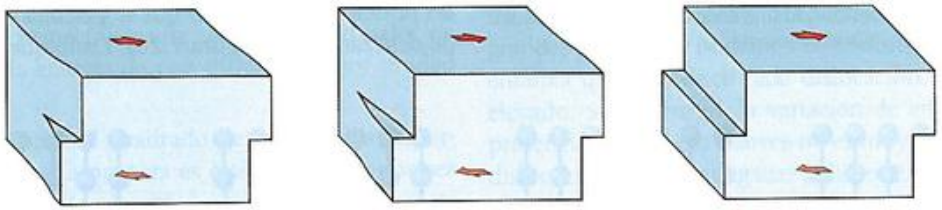


Figura 7.21. Deslizamiento simple de una dislocación de tornillo.

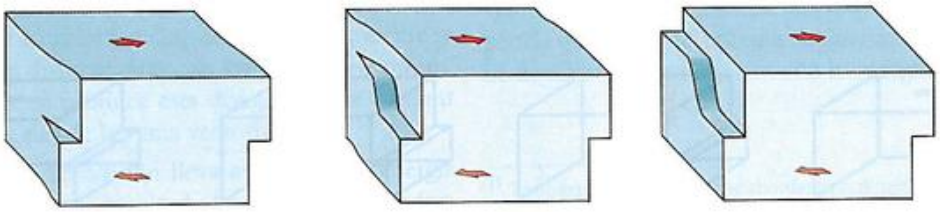


Figura 7.22. Movimiento por deslizamiento cruzado de una dislocación de tornillo.

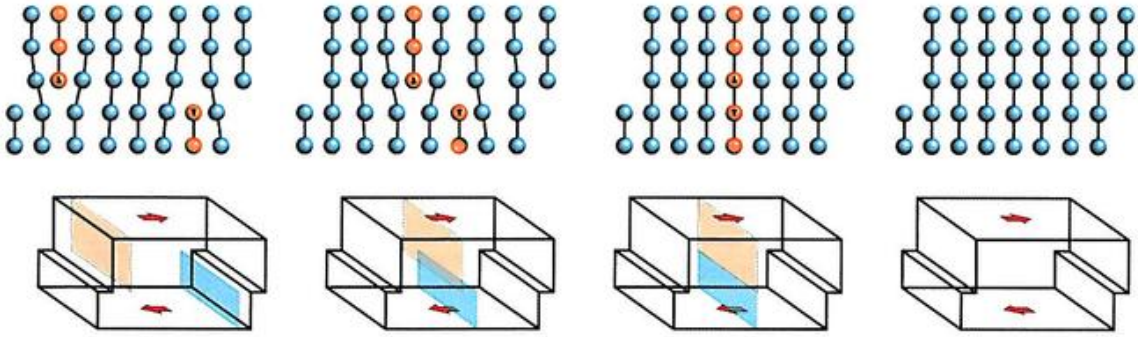


Figura 7.23. *Aniquilamiento* de dos dislocaciones de cuña de signo diferente. Una vez situadas una sobre la otra, la red cristalina vuelve a ser perfecta.

miento, se *aniquilarían* al aproximarse demasiado porque los dos semiplanos adicionales se unirían y originarían una red perfecta (esto se ve corroborado por el hecho de que la suma de los vectores de Burgers es cero).

Un razonamiento análogo al seguido para las dislocaciones de cuña nos convencerá de que pueden existir dislocaciones de tornillo *horarias* o *antihorarias* dependiendo del sentido de giro de la hélice. Como entonces, los vectores de Burgers serán paralelos, pero opuestos, y la combinación de dos de estas dislocaciones provocará su *aniquilación* y se originará un cristal perfecto.

Como veremos en el Capítulo 14, la casuística a este respecto es muy amplia y ni mucho menos la interacción entre dos dislocaciones dará siempre lugar a su desaparición.

7.6. Defectos puntuales

Describiremos a continuación los dos tipos de defectos puntuales más frecuentes en todos los sólidos: las *vacantes* e *impurezas atómicas*. Debido a su especial naturaleza, conviene estudiar separadamente el caso concreto de los materiales poliméricos. Reservaremos para el final el estudio del importante fenómeno de la *difusión*, estrechamente relacionado con la presencia de defectos puntuales.

7.6.1. Impurezas

Los átomos de soluto, presentes en las soluciones sólidas de metales y cerámicos, constituyen defectos puntuales. Estos átomos alojados en la estructura de otro cristal reciben normalmente el nombre de **impurezas**, que pueden ser **sustitutivas** o **intersticiales** dependiendo de la posición que finalmente ocupen en la red (Figura 7.24).

Generalmente, las impurezas se disponen aleatoriamente en el interior del cristal. No obstante, la presencia de dislocaciones puede alterar esta distribución más o menos uniforme. Las dislocaciones de cuña, por ejemplo, muestran un comportamiento peculiar: atraen átomos de impurezas. Si estos son menores que los del cristal anfitrión, pero capaces de reemplazarlos, tenderán a ocupar posiciones justo por encima del plano de deslizamiento (zona a compresión). Debido a su menor tamaño, el exceso de energía se reduce algo de este modo. Si los átomos de impurezas son mayores que los del cristal o tan pequeños que caben en los intersticios de la estructura, entonces se verán atraídos hacia posiciones justo por debajo del semiplano adicional, donde la red está algo más distendida (en cualquier otra ubicación, su perturbación y, por tanto, su energía, sería mayor). La Figura 7.25 ilustra

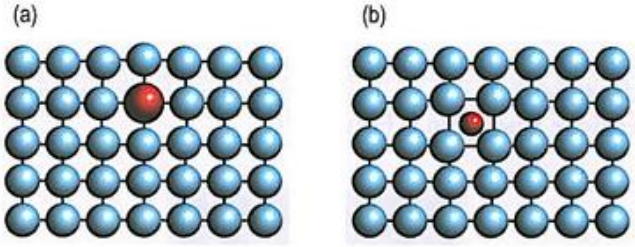


Figura 7.24. (a) Impurezas sustitutivas y (b) impurezas intersticiales. Los átomos del entorno de la impureza, sea del tipo que sea, ven ligeramente modificada su posición, por lo que la red siempre se distorsiona en mayor o en menor medida.

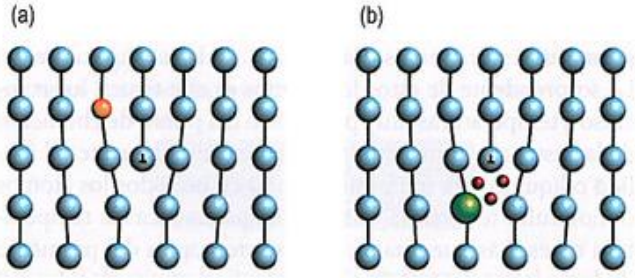


Figura 7.25. Disposición de átomos de impurezas que constituyen la denominada *atmósfera de Cöttrel*: (a) los átomos de tamaño similar, pero menor que el del anfitrión, son atraídos por la zona a compresión del entorno de la dislocación y (b) los átomos mucho menores que el anfitrión, o mayores que él, son atraídos por la zona a tracción.

© Ediciones Paraninfo

las dos situaciones descritas. A menudo, en la literatura, esta cohorte de impurezas que acompañan a las dislocaciones, como si fueran rémoras, se denomina *atmósfera de Cöttrel*.

La presencia de átomos de impureza altera las propiedades del anfitrión. Algunas propiedades son poco sensibles a su presencia, otras, en cambio, son extraordinariamente influenciables por ellos. Naturalmente, esto es un asunto que esconde una gran potencialidad tecnológica, que hemos sabido aprovechar convenientemente, como tendremos oportunidad de comprobar en el Bloque 3.

7.6.2. Vacantes

Otro defecto puntual, omnipresente en todos los cristales, lo constituyen las **vacantes**. Una vacante consiste en la ausencia de un átomo de una posición que debiera estar ocupada. A menudo, una vacante se representa por un cuadrado, como se muestra en la Figura 7.26.

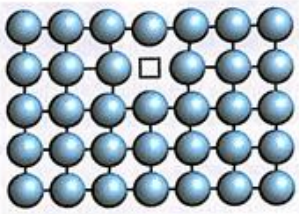


Figura 7.26. Vacante en un cristal. En la región que rodea a la vacante, los átomos reajustan sus posiciones, por lo que la red se distorsiona ligeramente.

Naturaleza y tipos

Pero ¿cómo es posible ese «agujero» en la estructura? ¿Cómo puede un átomo abandonar su posición si está rodeado de muchos otros átomos? La respuesta solo la encontraremos si pensamos en un escenario dinámico y no estático: *los átomos no están quietos*.

Los fenómenos de *evaporación* de líquidos y de *sublimación* de sólidos son bien conocidos por todos. Sobre la superficie de los líquidos y de los sólidos, siempre hay vapor constituido por átomos o moléculas de la misma sustancia. Lo sorprendente de estos fenómenos es que tienen lugar incluso a temperaturas muy por debajo del punto de ebullición de la sustancia. Aun cuando la temperatura del material (sólido o líquido) sea uniforme en todo él, no todos los átomos o moléculas tendrán la misma energía cinética (la temperatura no es más que una medida macroscópica del promedio de la energía cinética de todos los átomos o moléculas del material, algo que nada dice acerca de las individualidades). Momentáneamente, algunos átomos o moléculas de la superficie pueden adquirir la energía suficiente para escapar y pasar al entorno, del que podrán regresar cuando pierdan el exceso de energía; por ejemplo tras la colisión con otros átomos o moléculas de gas menos energéticos (Figura 7.27).

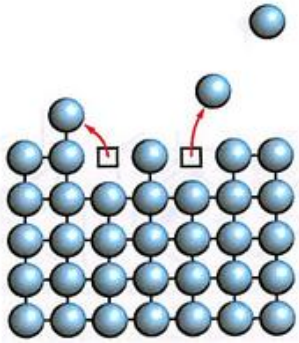


Figura 7.27. Interpretación atomística del fenómeno de sublimación.

El proceso de sublimación descrito puede servirnos para entender cómo se origina una vacante en el interior del cristal. El modo es el siguiente: cuando un átomo de la superficie abandona el cristal o salta y se coloca sobre uno de sus vecinos, se origina una vacante que puede ser ocupada por otro átomo de la vecindad que, a su vez, dejará tras sí otra vacante. Si el proceso se repite muchas veces, la vacante finalmente acabará situada en el interior del material. Una vacante formada de esta manera se denomina **vacante Schottky** (Figura 7.28a).

Pero las vacantes también pueden originarse de forma directa. Si un átomo del interior del cristal posee una energía cinética muy alta, podrá abandonar su posición y recorrer algunas distancias atómicas antes de que pierda su exceso de energía por «fricción» con los átomos del entorno y acabe finalmente alojado en algún intersticio de la red. Una vacante así formada se denomina **vacante Frenkel** (Figura 7.28b).

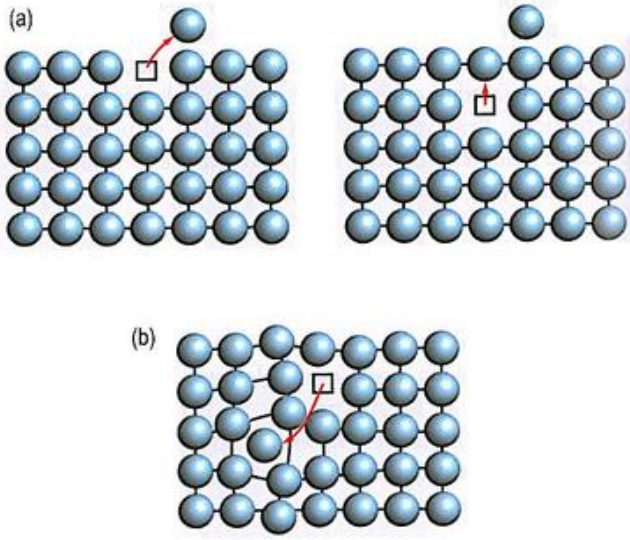


Figura 7.28. Representación esquemática de (a) un defecto Schottky y (b) un defecto Frenkel (vacante más átomo intersticial).

En las estructuras muy compactas como las de los metales, los intersticios son demasiado pequeños para albergar un átomo de la propia estructura (lo que constituiría un *átomo autointersticial*), por lo que las vacantes Frenkel serán poco probables. Por tanto, en las estructuras CCC, HC y CCI, se prodigarán las vacantes de tipo Schottky. Sin embargo, en estructuras menos compactas, como la del diamante, son perfectamente posibles las vacantes Frenkel. En los cerámicos iónicos, la probabilidad de que aparezcan vacantes Frenkel varía mucho de un material a otro porque la compacidad de sus estructuras también puede variar fuertemente. Así, por ejemplo, en un cristal de AgBr predominan las vacantes Frenkel, en tanto que en uno de NaBr, predominan las vacantes Schottky. En general, un cristal contendrá tanto vacantes Schottky como Frenkel, pero siempre predominarán aquellas cuya formación requiera una menor energía, esto es, las que produzcan una menor distorsión en la red.

Un aspecto interesante que diferencia claramente a los dos tipos de vacantes es su influencia sobre la densidad del material. Puesto que con la formación de vacantes Frenkel, el volumen del material apenas varía (los átomos ocupan los intersticios de la estructura), la densidad del material tampoco se verá significativamente afectada. Sin embargo, la presencia de vacantes Schottky hace disminuir la densidad del material pues, por cada una de ellas, un átomo acabará en la superficie del material e incrementará su volumen (sin alterar su masa).

Concentración

Sea del tipo que sea, la formación de vacantes supone un coste de energía considerable. Lógicamente, la magnitud de esta energía dependerá de la mayor o menor fortaleza del enlace que mantiene unidos a los átomos del material y puede llegar a ser muy alta si el enlace es covalente. ¿Por qué, entonces, todos los cristales contienen vacantes y en número creciente conforme aumenta la temperatura? La razón es que, a temperaturas relativamente altas, por paradójico que parezca, las estructuras cristalinas se vuelven más estables con la presencia de vacantes. La clave radica en que la formación de vacantes no solo incrementa la entalpía del cristal, sino también su entropía puesto que el grado de desorden aumenta considerablemente. (Es interesante comparar esta situación con las consideraciones termodinámicas que, en relación a las dislocaciones, hicimos en el Apartado 7.5.5).

Por eso, para una temperatura T dada, un cristal cargado de vacantes puede tener una energía libre menor que el cristal absolutamente perfecto. La concentración de vacantes que hace mínima la energía libre del cristal resulta del balance entre el aumento de entalpía introducido por los defectos y el aumento de la componente entrópica (recuérdese que $G = H - TS$). La Figura 7.29 muestra que la energía libre posee un mínimo para una determinada concentración de vacantes (la del equilibrio).

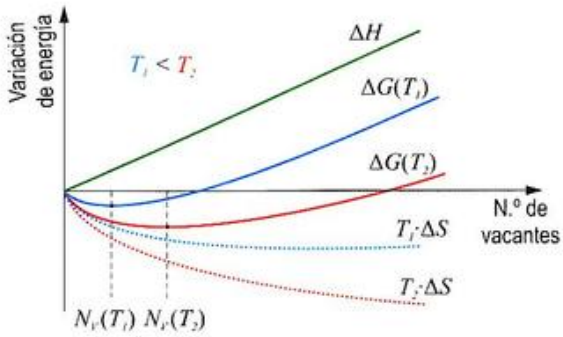


Figura 7.29. El número de vacantes en equilibrio (N_v) a una temperatura dada es aquel que minimiza la energía libre (G). Dicho número crece, además, con la temperatura. Se ha supuesto que H no varía con T significativamente.

Un estudio teórico en este sentido conduce a que un cristal metálico con N átomos a la temperatura T contendrá un número N_{VS} de *vacantes Schottky*, que viene dado por:

$$N_{VS} = N \cdot \exp\left(\frac{-E_{VS}}{k_B T}\right) \qquad (7.8)$$

siendo E_{VS} la energía necesaria para crear una vacante Schottky y k_B, la *constante de Boltzmann*. (En la Nota 7.3, puede encontrarse una demostración completa de esta expresión).

La Expresión (7.8) quiere decir que el número de vacantes en equilibrio en el cristal aumenta drásticamente al elevar la temperatura. Solo en el cero absoluto ($T = 0$ K), el cristal estaría completamente libre de vacantes. La exponencial de dicha expresión, denominada **factor de Maxwell-Boltzmann**, aparecerá con relativa frecuencia en este libro pues dicho factor modela la dependencia con la temperatura de cualquier proceso, activado térmicamente, que requiera la superación de cierto nivel de energía para que se lleve a cabo. Tal es el caso, precisamente, de la formación de vacantes. (La Nota 7.4 muestra un estudio matemático de dicha función).

Una expresión similar puede encontrarse para el caso de las *vacantes Frenkel*. En este caso, el número de vacantes Frenkel (N_{VF}) en un cristal metálico, en equilibrio a la temperatura T, viene dada por:

$$N_{VF} = \sqrt{NN'} \cdot \exp\left(\frac{-E_{VF}}{2k_B T}\right) \qquad (7.9)$$

donde N sigue siendo el número de átomos del metal considerado, N' es el número de intersticios mayores y E_{VF}, la energía necesaria para la formación de un defecto Frenkel. En el denominador del argumento de la exponencial, aparece un factor 2 que no aparecía en (7.8). Esto es debido a que la formación

© Ediciones Paraninfo

de un defecto Frenkel exige realmente la creación de dos defectos: la vacante, propiamente dicha, y un átomo intersticial. (Véase la Nota 7.3 para más detalles).

Para los metales, las energías de formación de vacantes Schottky (E_{VS}) suelen tener valores próximos a 1 eV/vacante. En cambio, las energías de formación de vacantes Frenkel (E_{VF}), en general, son mucho más mayores (entre 5 y 10 veces) y, por tanto, como ya se ha indicado, el número de estas vacantes será muy reducido. Si la concentración de vacantes en el cristal es elevada, estas pueden llegar a asociarse formando dobletes, tripletes y agregados mayores, ya sea en forma de hileras (*líneas de vacantes*) o de meros agregados (*microporos*). La fuerza promotora de esta unión es la reducción de energía libre que se consigue con ello.

Las Expresiones (7.8) y (7.9) siguen siendo aplicables para el caso de cristales iónicos. Pero, particularmente, en el caso de vacantes Schottky, la Expresión (7.8) requiere algunas matizaciones porque el proceso de formación de dichas vacantes en los cristales iónicos no es completamente similar al caso de los metales. La diferencia estriba en que, en los iónicos, debe preservarse la neutralidad eléctrica de la zona del entorno próximo donde se crea la vacante (la falta de neutralidad incrementa la energía del sistema). Esto hace que las vacantes Schottky tiendan a producirse por pares, como muestra la Figura 7.30.

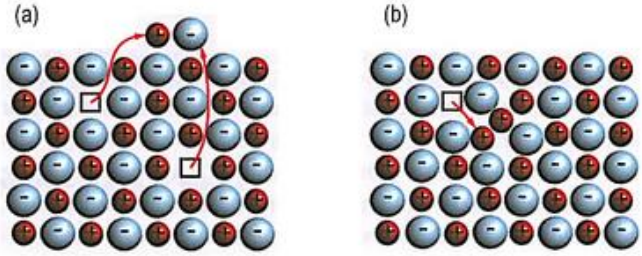


Figura 7.30. (a) Una pareja de defectos Schottky y (b) un defecto Frenkel en un cristal iónico.

De este modo, reinterpretando la Expresión (7.8), el *número de pares de vacantes Schottky* (N_{PVS}) puede calcularse mediante la expresión:

$$N_{PVS} = N \cdot \exp\left(\frac{-E_{PVS}}{k_B T}\right) \qquad (7.10)$$

donde N representa el número total de iones y E_{PVS} es la energía media de formación de un par, esto es, si E^{+}_{VS} y E^{-}_{VS} son las energías de formación de las vacantes positivas y negativas, respectivamente, entonces $E_{PVS} = \frac{1}{2}(E^{+}_{VS} + E^{-}_{VS})$.

La situación analizada solo será válida en el caso de que los aniones y cationes del cristal iónico tengan la misma valencia. Si este no es el caso, la electroneutralidad de la zona donde se produce el defecto forzará el traslado a la superficie de un número diferente de iones de un signo y de otro. Así, por ejemplo, si el catión es divalente y el anión monovalente, por cada vacante catiónica formada, se originarán, en sus proximidades, dos vacantes aniónicas.

En los cristales iónicos, además de las vacantes producidas por efecto de la temperatura, puede existir cierto número de vacantes —denominadas **intrínsecas**— consecuencia también del mantenimiento de la electroneutralidad. El caso se presenta cuando, en la estructura, se introducen iones sustitutivos con diferente valencia, ya sean iones de distintos elementos o iones de un mismo elemento multivalente. Esto último es lo que sucede en el óxido de hierro llamado *wustita*, de fórmula $Fe_{1-x}O$. Esta fórmula —como ya hemos mencionado en otras ocasiones— solo indica una proporción: a cada átomo de oxígeno en el cristal, le corresponde algo menos de un átomo de hierro. En el óxido FeO, la proporción sí es exacta: 1 catión Fe^{2+} por cada anión óxido $O^{=}$. La Figura 7.31a muestra un esquema bidimensional del cristal de FeO.

La falta de estequiometría en la wustita puede entenderse si suponemos que, junto a los cationes Fe^{2+}, también están presentes cationes Fe^{3+}. Como estos cationes son trivalentes, su inclusión desequilibrará eléctricamente la región local próxima al catión. Para preservar la neutralidad eléctrica, se formará una vacante divalente por cada dos cationes Fe^{3+} presentes en el cristal. Esta ausencia de algunos átomos de hierro es lo que rompe la proporción estequiométrica 1:1. La Figura 7.31b muestra un esquema bidimensional de la situación descrita.

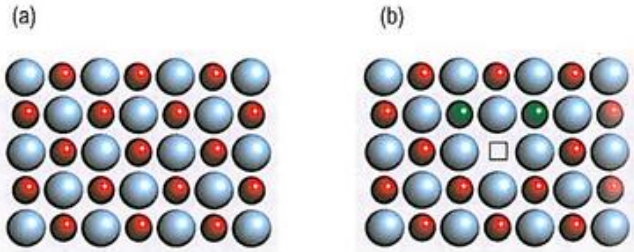


Figura 7.31. Representación bidimensional de un cristal de FeO. Perturbación introducida por la presencia de cationes Fe^{3+} (en color verde) con la aparición de una vacante catiónica por cada dos cationes trivalentes.

Otro ejemplo de vacantes intrínsecas se presenta cuando, en un cristal de KCl, se introducen como impurezas átomos de Ca^{2+}. Como el catión original (K^{+}) es monovalente, la presencia de cationes divalentes (Ca^{2+}) forzará la formación de vacantes, a razón de una vacante de K^{+} por cada átomo de impureza presente.

Ejercicio resuelto 7.4

Se tiene una muestra de cobre (CCC) cuya densidad se ha medido con precisión y ha resultado ser de 8.893 g/cm³.

a) Determine la concentración de vacantes Schottky presentes en la muestra.

b) Calcule la temperatura a la que se ha medido la densidad. Suponga que el radio atómico es independiente de la temperatura y que se requieren $1.200 \cdot 10^{-19}$ J para producir una vacante en el cobre.

Nota: Emplee en todos los cálculos tres cifras decimales.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol, r (Cu) = 1.28 Å, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Digamos, por último, que una manera de formar vacantes en cualquier cristal es someterlo a un bombardeo de partículas rápidas (neutrones, protones, fragmentos de fisión nuclear o iones acelerados), algo que ocurre de manera habitual en los núcleos de los reactores nucleares. A diferencia de las vacantes térmicas, las provocadas por irradiación son siempre del tipo Frenkel y no están en equilibrio termodinámico ya que, al cesar esta, el cristal no se halla en estado estacionario. El estropicio generado por la irradiación puede llegar a ser tan importante que el material deje de ser cristalino y pase a ser amorfo, algo mucho más fácil cuando el enlace del material es covalente.

7.6.3. Defectos puntuales en materiales poliméricos

Los materiales poliméricos con cierto grado de cristalinidad también contienen defectos puntuales en sus regiones cristalinas. Obviamente, el concepto de *defecto* difiere del que hemos descrito para materiales auténticamente cristalinos (ya sean metálicos, cerámicos o moleculares). Aunque las regiones cristalinas de un material polimérico pueden contener defectos similares a los ya descritos —esto es, vacantes e impurezas intersticiales—, lo novedoso es que presentan defectos nuevos como los que representan las colas (extremos) de las cadenas poliméricas. Estos extremos constituyen defectos porque los meros finales no son iguales a los meros interiores de la cadena. Además, en el plegado de las cadenas que da forma a la isla de cristalinidad (laminilla o micela), las cadenas dejan lazos en las superficies o cadenas abiertas procedentes de ramificaciones laterales de las cadenas principales. Todos estos *flecos* constituyen defectos. La Figura 7.32 ilustra el repertorio de defectos más frecuentes en los materiales poliméricos semicristalinos (incluidos algunos lineales y superficiales).

7.6.4. Movilidad atómica y difusión

Ya sabemos que los átomos se mueven (vibran) en torno a sus posiciones de equilibrio. Esta descolocación permite entender cómo es posible la formación de vacantes. Pero, como veremos a continuación, esto no constituye la única repercusión importante.

Mecanismos de movilidad (mecanismos difusivos)

Resulta fácil entender que los átomos situados en posiciones intersticiales no permanecerán en ellas indefinidamente. Como consecuencia de la agitación térmica, estas impurezas pueden saltar hacia intersticios vecinos que permanezcan vacíos (Nota 7.5), tal como se aprecia en la Figura 7.33.

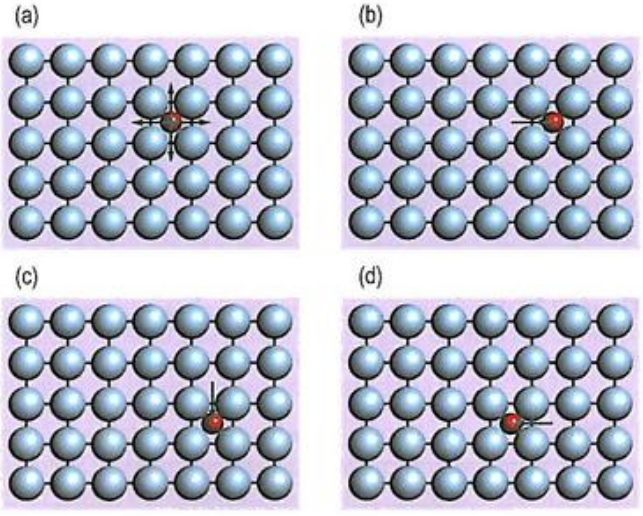


Figura 7.33. Movimiento de átomos intersticiales. En (a), se muestran las diferentes opciones de movimiento que tiene una impureza y, en (b), (c) y (d) se muestra el movimiento errático que origina una sucesión de saltos aleatorios.

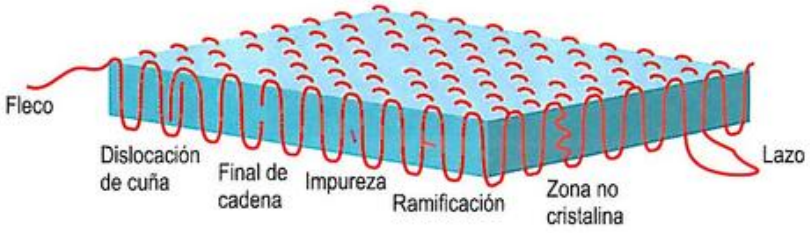


Figura 7.32. Representación esquemática de los defectos en una laminilla polimérica cristalina.

© Ediciones Paraninfo

Para que una impureza intersticial pueda *saltar* debe reunir la energía suficiente para vencer la resistencia que opone la estructura a ser deformada o distorsionada. Como esto depende de fluctuaciones térmicas y pueden ser varios los intersticios de destino, el movimiento resultante será completamente errático; es oportuno, por tanto, el nombre de *vagabundeo*, con el que a veces se denomina a este fenómeno (Nota 7.6).

Por otro lado, resulta evidente que la presencia de vacantes aumenta la libertad de movimientos de los átomos de una parte a otra del cristal. Esto es así porque un átomo puede desplazarse y ocupar el espacio vacío de una vacante, dejando tras de sí otra vacante que podrá ser ocupada por otro átomo próximo (Figura 7.34). El proceso se lleva a cabo sin demasiada distorsión de la red, por lo que requerirá muy poca energía (además, la presencia de vacantes favorecerá el movimiento de átomos intersticiales).

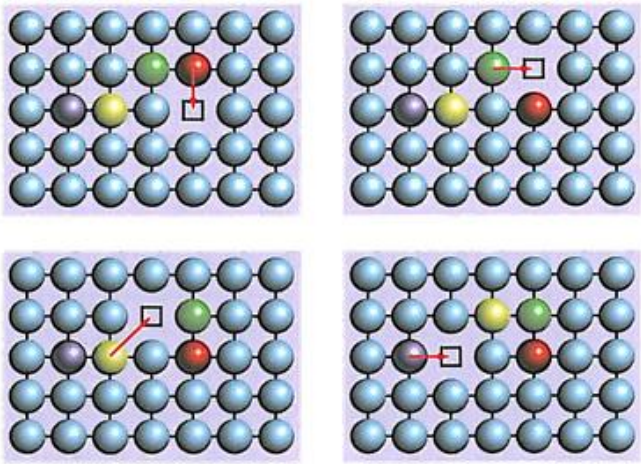


Figura 7.34. Movimientos atómicos posibles gracias a la existencia de vacantes. (Los distintos colores de los átomos solo tienen el objeto de permitir seguir su posición en la secuencia representada).

Ninguno de los átomos situados en los aledaños de una vacante tiene, *a priori*, preferencia para ocuparla. Debido a fluctuaciones térmicas, uno de los candidatos adquiere la energía suficiente para distorsionar ligeramente la red, saltar y ocupar la vacante. Como, en origen, estos saltos son aleatorios, el movimiento atómico desencadenado, al igual que el de las impurezas intersticiales, también resultará ser errático.

El movimiento de los átomos dentro de un cristal puede también llevarse a cabo sin el concurso de vacantes. Por ejemplo, dos o más átomos vecinos pueden girar e intercambiar sus posiciones, tal como se muestra en la Figura 7.35. También en este caso el movimiento resulta errático.

Flujo difusivo

Una situación diferente se presenta cuando los átomos de impurezas o las vacantes no se distribuyen uniformemente en el cristal. Existirán, entonces, gradientes de concentración que provocarán un flujo neto de impurezas o vacantes a lo largo de una dirección muy concreta del cristal. Este flujo orientado recibe el nombre de **difusión** y cesará cuando se alcance la situación de equilibrio, en la que las impurezas o vacantes estarán distribuidas de modo uniforme.

Supongamos, por ejemplo, dos metales unidos a través de una interficie completamente abrupta, tal como se ilustra en la Figura 7.36a. Resulta intuitivamente obvio que el gradiente de concentraciones estimulará el cambio de composición. Aun cuando los saltos atómicos son aleatorios, en términos promedio, parece claro que, a través del plano divisorio (P), se desplazarán más átomos de *B* (en color azul en la imagen) en el sentido de derecha a izquierda que en el inverso simplemente porque, en el lado derecho de la figura, existen más átomos de *B*. Ello conduce a que el lado izquierdo verá aumentar la concentración de *B*, en tanto que, en el lado derecho, la que aumentará será la de *A* (Figura 7.36b). Cabe pensar que, con el tiempo, llegará a alcanzarse la uniformidad (Figura 7.36c). Entonces, los saltos de cada especie a través del plano P serán igualmente probables en un sentido que en otro, de modo que, macroscópicamente, no se detectará cambio alguno.

Aunque nos resulte cómodo e incluso convincente, pensar que la evolución descrita en la Figura 7.36 obedece al intento de uniformar las concentraciones, la explicación rigurosa requiere, sin embargo, pensar en términos termodinámicos: *la fuerza promotora real es la reducción de energía libre*

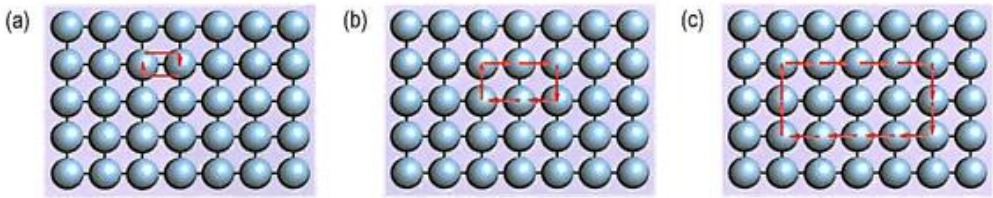


Figura 7.35. Movimientos atómicos más complejos que no requieren la presencia de vacantes, pero sí la intervención de varios átomos. El mecanismo ilustrado en (a) implica una fuerte distorsión de la red, por lo que será un mecanismo poco probable; en cambio, la situación representada en (b) exige una menor perturbación, por lo que será mucho más probable. Por la misma razón, la situación representada en (c) será más probable aún.

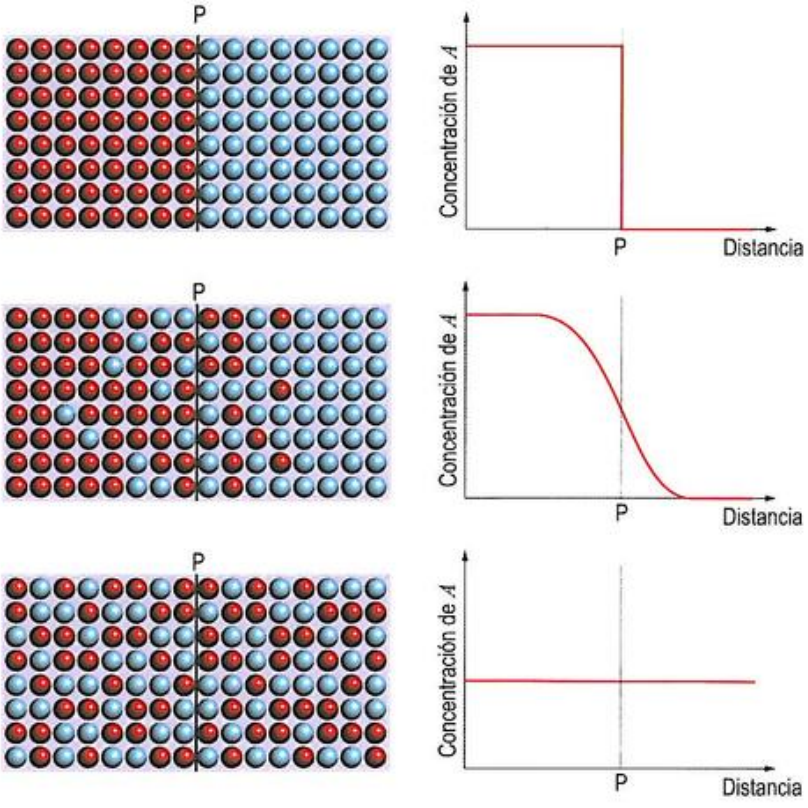


Figura 7.36. Interdifusión de los átomos de dos metales (*A, en rojo,* y *B, en azul*) puestos en contacto y evolución del perfil de concentración de la especie *A*.

que se consigue con la mezcla por efecto del aumento de entropía. En efecto, la situación final posee un desorden mayor (mayor entropía), por lo que el término $-T\Delta S$ reducirá la energía libre. No obstante, podemos seguir basando nuestra argumentación en términos de gradientes de concentraciones.

De forma empírica, se ha establecido que el **flujo difusivo** (J) de dichas especies (impurezas o vacantes) guarda relación directa con el *gradiente de sus concentraciones* (grad C). El gradiente de concentración a lo largo de una determinada dirección se define como la derivada de la concentración respecto de la distancia: grad $C = dC/dx$. A menudo, sin embargo, este cociente diferencial puede sustituirse por el cociente incremental cuando las distancias consideradas son relativamente pequeñas y así grad $C \approx \Delta C/\Delta x$. El resultado fenomenológico al que nos referimos, conocido como **primera ley de Fick**, se expresa matemáticamente como:

$$J = -D \operatorname{grad} C \qquad (7.11)$$

donde J, el flujo, es el número de átomos o vacantes que atraviesan la unidad de área en la unidad de tiempo; el parámetro D es el denominado **coeficiente de difusión** o **difusividad** (con unidades de m^2/s o de cm^2/s en el S.I.), y C representa la concentración de la especie que difunde, o sea, el número de átomos (o vacantes) de dicha especie por unidad de volumen. El signo menos en la Expresión (7.11) se introduce porque el flujo difusivo tiene lugar en sentido contrario al del gradiente de concentración, esto es, desde las regiones de mayor a las de menor concentración (Figura 7.37).

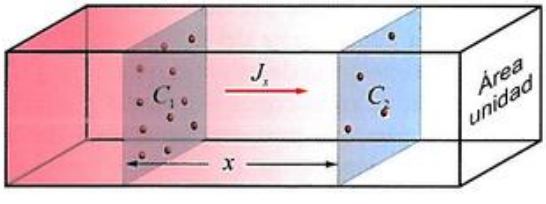


Figura 7.37. Representación esquemática de dos secciones de un material separadas una distancia x, con distinta concentración, lo que hace posible la difusión entre ambas.

La primera *ley de Fick* es de aplicación cuando los gradientes de concentración no varían con el tiempo, esto es, cuando se está en *régimen estacionario*. Cuando sí varían, se dice que se está en *régimen transitorio* y, en ese caso, el estu-

© Ediciones Paraninfo

dio matemático de la difusión requiere el concurso inexcusable del cálculo diferencial. La ley diferencial que rige estas situaciones se denomina *segunda ley de Fick*. (Puede encontrar una deducción de la segunda ley de Fick y de sus soluciones más comunes en la Adenda de este capítulo: «Las matemáticas de la difusión»).

Dependencias de la difusividad

Los valores de la difusividad (D) han sido determinados experimentalmente en un gran número de materiales metálicos y cerámicos. De estos estudios, se ha concluido que la difusividad depende tanto de la naturaleza del soluto como de la del disolvente, del tipo de red cristalina del disolvente y, naturalmente, de la temperatura. La dependencia con la temperatura es a través de un *factor de Maxwell-Boltzmann*, esto es:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \qquad (7.12)$$

donde E_D es la **energía de activación** del proceso de difusión y D_0, el denominado *factor preexponencial de la difusividad*, es una constante independiente de T (matemáticamente, el valor de la difusividad a una temperatura inmensamente alta, $T \rightarrow \infty$. En cambio, la difusividad tiende a anularse cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto, $T \rightarrow 0$ K). Puede encontrarse una deducción de la Expresión (7.12) en la Nota 7.6.

A menudo, la Expresión (7.12) se escribe como:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \qquad (7.13)$$

que es completamente equivalente, pero expresando la *energía de activación* (Q_D) en unidades de energía por mol de átomos y no por átomo individual. Recuerde que, en el S.I., la constante R vale 8.31 J/(mol·K) y que $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

La dependencia descrita por las Expresiones (7.12) y (7.13) obedece a que, se trate del movimiento de átomos aprovechando la existencia de vacantes o de la migración a través de intersticios en el cristal, el proceso está activado térmicamente y, para que prospere, los átomos deben superar una cierta barrera energética, como se muestra en la Figura 7.38.

El valor de la difusividad, además de depender de los factores ya mencionados, también depende del canal utilizado para la difusión porque parece claro, por ejemplo, que la difusión atómica a través de los límites de grano debe ser más rápida (D superior) a la difusión a través del volumen. Esto es así porque, a lo largo de los límites de grano, la disposición no ordenada de los átomos deja espacios vacíos,

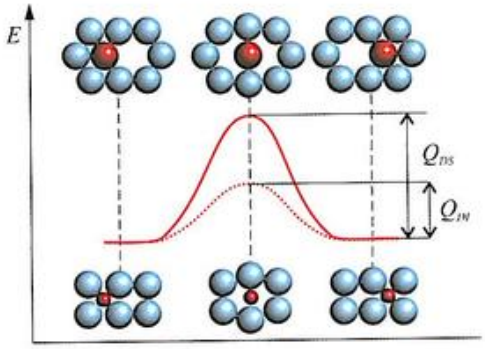


Figura 7.38. Relación entre los requerimientos energéticos y el movimiento atómico. Q_{DS} hace referencia a la energía de activación para la difusión de átomos sustitutivos, mientras que Q_{DI} se refiere a átomos intersticiales.

no ocupados por átomos, que facilitan la movilidad atómica. Del mismo modo, la difusión debe verse mucho más favorecida sobre una superficie externa, a lo largo de la cual los átomos pueden saltar más libremente. La Figura 7.39 ilustra cómo influye el canal o vía de difusión.

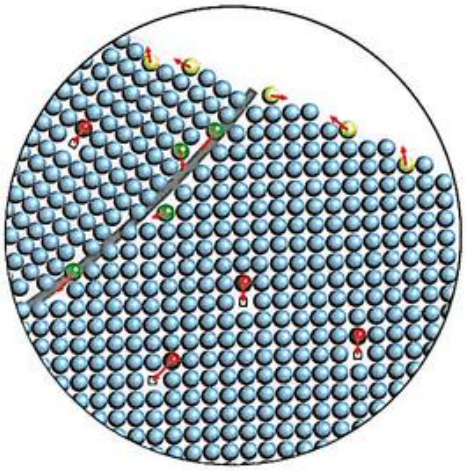


Figura 7.39. Mecanismos de transporte en sólidos cristalinos: (1) átomos rojos, difusión en volumen debido al intercambio de átomos y vacantes; (2) átomos verdes, difusión a través de límites de granos, y (3) átomos amarillos, difusión superficial (mecanismos equivalentes sucederían a los átomos intersticiales).

El que la difusividad sea más o menos alta a través de tal o cual canal tiene una traducción inmediata en términos energéticos: *el proceso más favorable será aquel que cuente con una energía de activación menor*. Por lo dicho anteriormente, se deduce, pues, que $Q_{D(V)} > Q_{D(LG)} > Q_{D(S)}$, siendo $Q_{D(V)}$, $Q_{D(LG)}$ y $Q_{D(S)}$ las energías de activación de la difusión volumétrica, en límites de grano y superficial, respectivamente. Además, empíricamente, se ha encontrado que, en muchas situaciones, dichas energías de activación están en la proporción 4:2:1.

Con todo, hay que decir que, aunque los límites de grano, las superficies internas debidas a poros o grietas o las superficies externas del material constituyan auténticas autopistas para la difusión de los átomos, el modo más importante de transporte es por medio de la difusión en volumen. Y ello es debido, sencillamente, a una cuestión numérica: el número de átomos que se desplazan por los límites de grano y por superficies es muy inferior al de los átomos que se desplazan a través del volumen del material.

La Tabla 7.2 reúne los valores de D_0 y Q para la difusión de un buen número de especies.

Tabla 7.2. Valores del factor preexponencial y de la energía de activación para la difusión entre distintas parejas de especies.

Disolvente	Soluto	D_0 (m²/s)	Q_D (kJ/mol)	E_D (eV/átomo)
Fe-α (CCI)	Fe	$4.1 \cdot 10^{-4}$	246	2.56
	N	$4.7 \cdot 10^{-7}$	76	0.79
	C	$1.1 \cdot 10^{-6}$	87	0.91
	H	$1.2 \cdot 10^{-7}$	15	0.16
Fe-γ (CCC)	Fe	$6.5 \cdot 10^{-5}$	279	2.89
	N	$3.4 \cdot 10^{-7}$	145	1.50
	C	$2.3 \cdot 10^{-5}$	138	1.43
	H	$6.3 \cdot 10^{-7}$	43	0.45
	Ni	$4.1 \cdot 10^{-4}$	268	2.78
Cu (CCC)	Cu	$3.6 \cdot 10^{-5}$	206	2.14
	Ni	$2.3 \cdot 10^{-4}$	242	2.51
	Zn	$7.8 \cdot 10^{-5}$	184	1.90
	Al	$4.5 \cdot 10^{-6}$	165	1.71
Pb (CCC)	Pb	$1.3 \cdot 10^{-4}$	108	1.12
Al (CCC)	Al	$1.0 \cdot 10^{-5}$	135	1.40
Zn (HC)	Zn	$1.0 \cdot 10^{-5}$	91	0.95
Mg (HC)	Mg	$1.0 \cdot 10^{-4}$	135	1.40
W (CCI)	W	$1.9 \cdot 10^{-4}$	598	6.20
Si (diamante)	Si	$1.8 \cdot 10^{-1}$	460	4.77
C (diamante)	C	$5.0 \cdot 10^{-4}$	681	7.07
Ni (CCC)	Cu	$6.5 \cdot 10^{-5}$	257	2.67
Ag (CCC)	Au	$2.6 \cdot 10^{-5}$	190	1.97
Au (CCC)	Ag	$7.2 \cdot 10^{-6}$	168	1.74
Al_2O_3 (trigonal)	Al	$2.8 \cdot 10^{-3}$	477	4.95
	O	$1.9 \cdot 10^{-1}$	635	6.59
MgO (NaCl)	Mg	$2.5 \cdot 10^{-5}$	330	3.43
	O	$4.3 \cdot 10^{-9}$	343	3.56

© Ediciones Paraninfo

En los sólidos metálicos o cerámicos, E_D varía típicamente entre 0.2 y varios electronvoltios por átomo (1 eV/átomo = 96.6 kJ/mol). En muchos materiales, los valores de E_D guardan una relación directa con la temperatura de fusión del material. Así, por ejemplo, para la difusión en volumen de los átomos de un cristal metálico CCC a través de su propia red (lo que a menudo se denomina **autodifusión**), constituye una buena aproximación suponer $D_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ m²/s y $E_D \approx 18\, k_B T_F$ (o sea, $Q_D \approx 18\, RT_F$).

Por otro lado, los coeficientes de difusión atómica en líquidos, ya sean metálicos, cerámicos, moleculares o poliméricos, varían en un estrecho margen comprendido entre 10^{-8} m²/s y 10^{-10} m²/s y son casi independientes de la temperatura.

Ejercicio resuelto 7.5

La mitad de un bloque de metal es de molibdeno puro (Mo), en tanto que la otra mitad está hecha de una aleación de molibdeno que contiene un 3 % (atómico) de átomos de vanadio (V). Tras someter la pieza a 1 650 °C durante un tiempo suficiente como para asegurar régimen estacionario, se origina una región de transición de 208.8 μm de espesor entre ambas mitades.

Indique cuál es, durante este tiempo, el flujo de átomos de V debido a:

a) La difusión en volumen.

b) La difusión por límite de grano.

c) La difusión superficial.

Determine cuál de estos tres mecanismos será dominante en el material.

Datos:

- Considere que los factores preexponenciales (D_0) de las difusividades para todos los mecanismos anteriores son iguales a 1.0 cm²/s.
- La energía de activación de la difusión en volumen (Q_V) del V en el Mo vale $4.73 \cdot 10^5$ J/mol.
- Para el cálculo de las otras energías de activación, suponga proporciones de 1:2 y de 3:4 dependiendo del mecanismo.
- El Mo tiene estructura CCI con parámetro de red de 3.147 Å.
- R = 8.31 J/(K· mol).

Ejercicio resuelto 7.6

Una solución sólida de Fe-Ni contiene un 8.5 % de Ni (en masa) en el centro de un grano (C) y un 8.8 % de Ni (en masa) en el límite de grano (L). Calcule el flujo de átomos de níquel entre esos dos puntos (C y L), separados por una distancia de 40 μm, a la temperatura de 1 200 °C.

Datos: M(Ni) = 58.71 g/mol, M(Fe) = 55.85 g/mol, parámetro reticular de la aleación (CCC) = 0.365 nm y difusividad del Ni en el Fe a 1 200 °C = $9 \cdot 10^{-15}$ m²/s.

PROBLEMAS PROPUESTOS

7.1. Calcule la energía superficial del plano (111) del Cu (CCC, a = 0.361 nm) sabiendo que su energía de sublimación es de 170 kJ/mol.
Datos: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: $1.25 \cdot 10^{-3}$ kJ/m^2.

7.2. Demuestre que la energía superficial de una esfera, cuyo volumen equivale al de N esferas pequeñas, es menor que la de las N esferas pequeñas en un factor $N^{1/3}$.

7.3. Un límite de grano de ángulo pequeño puede formarse a partir de un apilamiento de dislocaciones de cuña. Calcule el ángulo de desorientación en un límite de grano de ángulo pequeño entre dos granos de Al (estructura CCC, a = 0.404 nm) suponiendo que las dislocaciones de cuña que lo forman se encuentran uniformemente distanciadas a 75 Å.
Solución: 2.18°.

7.4. La fabricación de cables para la conducción eléctrica se realiza a partir de un bloque de cobre (Cu) que ha de ser deformado (trefilado) hasta conseguir la sección circular adecuada. Esto supone la introducción de una densidad de dislocaciones del orden de 10^{12} cm/cm^3. Sabiendo que la distancia entre la Tierra y Marte es de $55.7 \cdot 10^6$ km, determine la masa de cable de Cu que habría que deformar para que, si se alineasen todas las dislocaciones contenidas en ella, nos permitiesen cubrir dicha distancia.
Datos: δ (Cu) = 8.94 g/cm^3.
Solución: 49.79 g.

7.5. El hierro a temperatura ambiente tiene la estructura CCI:
a) Dibuje en una celdilla el plano (101) del hierro y señale las dos posibles direcciones de deslizamiento de ese plano indicando sus índices de Miller.
b) Indique los dos vectores de Burgers correspondientes en notación vectorial y calcule sus respectivos módulos expresándolos en nm.
Datos: r (Fe) = 0.126 nm.
Solución: a) $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ y b) $a/2\ [\bar{1}11]$, $a/2[\bar{1}\bar{1}1]$ y 0.252 nm.

7.6. En la estructura del NaCl, bajo ciertas condiciones, actúa el sistema de deslizamiento {001} <110>, además del sistema de deslizamiento habitual, que es el {110} $\langle 1\bar{1}0 \rangle$.
a) Elabore esquemas ilustrando dichos sistemas de deslizamiento del NaCl.
b) Calcule el módulo del vector de Burgers en ambos sistemas.
c) Determine la dirección de la línea de dislocación en ambos casos suponiendo que se trata de dislocaciones de cuña.
Datos: r (Na^+) = 0.095 nm y r (Cl^-) = 0.181 nm.
Solución: a) -, b) 0.390 nm y c) $[\bar{1}10]$, [001].

7.7. Un bloque de plomo, de dimensiones 5×3×3 cm, tiene una masa de 450 g. Suponiendo que no hay defectos macroscópicos y que las únicas imperfecciones cristalinas son vacantes, señale:
a) La concentración de vacantes (vacantes/cm^3) en el lingote.
b) El número de vacantes por celdilla unidad.
Datos: r (Pb) = 0.175 nm, M(Pb) = 207.2 g/mol y estructura cristalina del Pb: CCC.
Solución: a) $3.924 \cdot 10^{21}$ vac/cm^3 y b) 0.476 vac/celdilla.

7.8. Calcule el porcentaje de posiciones no ocupadas en la red cristalina de una porción de NaCl de densidad 1.97 g/cm^3.
Datos: r (Na^+) = 0.095 nm, r (Cl^-) = 0.181 nm, M(Na) = 22.99 g/mol, M(Cl) = 35.45 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: 14.75 %.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

7.9. Determine la densidad de una porción de FeO sabiendo que contiene un 10 % de vacantes y suponiendo que la red cristalina no se distorsiona por la presencia de dicho defecto.
Datos: r (O^{2-}) = 0.140 nm, r (Fe^{2+}) = 0.077 nm, M(O) = 16.00 g/mol, M(Fe) = 55.85 g/mol, el FeO tiene estructura tipo cúbica y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.
Solución: 5.254 g/cm³.

7.10. La Al_2O_3 cristaliza en una celdilla unidad de simetría hexagonal y presenta una densidad de 3.99 g/cm³. Establezca la nueva densidad del material si un 2 % de la posiciones aniónicas están vacantes y se conserva la estequiometría del material.
Datos: M(Al) = 26.98 g/mol y M(O) = 16.00 g/mol.
Solución: 3.91 g/cm³.

7.11. En el Au (estructura CCC, a = 0.408 nm), la concentración de vacantes en equilibrio a la temperatura de 1 000 °C es $7.8 \cdot 10^{18}$ vac/cm³. Calcule a qué temperatura debería encontrarse una muestra de Au para que su fracción de vacantes fuese 12 órdenes de magnitud menor.
Datos: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.
Solución: 40 °C.

7.12. En la empresa en la que trabaja, se han recibido dos lingotes paralelepipédicos, sin defectos macroscópicos, de un material metálico.
a) En el primero de ellos, la única información que se adjunta es una etiqueta indicativa de la composición, donde se indica «Cu». Compruebe si lo indicado en la etiqueta es correcto. Comente, en cualquier caso, el resultado.
b) En el segundo lingote, de iguales dimensiones y masa que el anterior, puede leerse, además de la etiqueta «Cu», otra donde se indica «Contiene un 20 % de defectos. Todos los defectos son de un único tipo». Indique de qué material puede estar hecha esta segunda pieza (considere únicamente uno o dos elementos químicos formando el material).
Datos: dimensiones de los lingotes = 3×2×8 cm, masa de los lingotes = 429.523 g, estructura cristalina del Cu: CCC, r (Cu) = 0.128 nm y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Elemento	M (g/mol)	Elemento	M (g/mol)	Elemento	M (g/mol)
Al	26.981	Fe	55.845	P	30.973
B	10.811	H	1.0079	S	32.066
Br	79.904	Mg	24.305	Si	28.085
C	12.010	Mn	54.938	Ti	47.867
Co	58.933	N	14.006	V	50.941
Cr	51.996	Ni	58.693	W	183.84
Cu	63.55	O	15.999	Zn	65.39

Solución: a) No se trata de Cu puro y b) Cu + Zn: Latón.

7.13. Una de las chapas de Fe (CCI, a = 0.290 nm) que conforma el exterior de un horno para carburación de piezas ha sufrido un problema en su aislamiento. Esto origina que la chapa, de 2 mm de espesor, se caliente hasta 700 °C, temperatura suficiente como para activar parcialmente un proceso de carburación en la cara de la chapa que da hacia el interior del horno, mientras que, en la cara exterior, se activa uno de descarburación por contacto con la atmósfera. Tras una semana de trabajo, se detecta el fallo y se miden las concentraciones de C en ambas caras, obteniéndose el 0.021 % y el 0.0054 % C en masa.

Determine el coeficiente de difusión del C, en m^2/s, sabiendo que el flujo de difusivo ha sido de $1.73 \cdot 10^{19}$ átomos/$m^2 \cdot s$.
Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol y M(C) = 12.01 g/mol.

Solución: $5.81 \cdot 10^{-10}$ m^2/s.

7.14. Una chapa de Fe (estructura CCI) de 10 mm de espesor es sometida a carburación a 750 °C. A dicha temperatura y suponiendo régimen estacionario, las cantidades de C en cada una de las caras de la chapa son 0.1 % y 0.008 % en masa. Calcule el área de chapa necesaria para que, en 2 horas, la hayan atravesado 0.6 g de C.
Datos: $a(Fe_{CCI})$ = 0.290 nm, $D_{C \to Fe}$ (500 °C) = $1.44 \cdot 10^{-12}$ m^2/s, $D_{C \to Fe}$ (800 °C) = $6.37 \cdot 10^{-11}$ m^2/s, M(Fe) = 55.85 g/mol, M(C) = 12.01 g/mol, R = 8.31 J/(mol·K) y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: 3.01 m^2.

7.15. En una barra de Al (CCC), existe un gradiente de concentración de Cu (CCC) en solución sólida, que disminuye desde el 0.4 % atómico de Cu en la superficie hasta el 0.2 % atómico de Cu a 1 mm bajo la superficie. Suponiendo que dicho gradiente no varía en el tiempo:

a) Indique cuál es el flujo neto de átomos de cobre a la temperatura de 500 °C a través de un plano paralelo a la superficie y situado a 0.5 mm por debajo de ella.

b) Determine cuál sería el flujo a través de un plano a 0.6 mm por debajo de la superficie.

Nota: los porcentajes indicados están referidos al total de átomos de la solución sólida.
Datos: r (Al) = 0.143 nm, $D_{Cu \to Al}$ (300 °C) = $3.16 \cdot 10^{-17}$ m^2/s, $D_{Cu \to Al}$ (800 °C) = $1.73 \cdot 10^{-11}$ m^2/s y R = 8.31 J/(K·mol).

Solución: a) $6.11 \cdot 10^{15}$ átomos/(m^2 s) y b) $6.24 \cdot 10^{15}$ átomos/(m^2 s).

7.16. (Avanzado: Necesitará leer la Adenda de este capítulo para resolverlo). Una pieza de acero del 0.1 % C (en masa) se somete a un proceso de carburación, a 950 °C, en una atmósfera con un contenido de carbono constante del 0.9 % (en masa). Determine el tiempo necesario para alcanzar una concentración del 0.3 % de carbono a 1 mm de la superficie en un acero del 0.1 % C. Elija los datos necesarios de las tablas siguientes:

Datos de difusión		
Disolvente	Temperatura (°C)	D (m^2/s)
Fe(CCI)	500	$1.44 \cdot 10^{-12}$
	800	$6.37 \cdot 10^{-11}$
Fe(CCC)	800	$4.37 \cdot 10^{-12}$
	900	$1.63 \cdot 10^{-11}$

Tabla de la función de error							
y	ξ (y)	y	ξ (y)	y	ξ (y)	y	ξ (y)
0	0.000	0.4	0.428	0.8	0.742	1.4	0.952
0.1	0.112	0.5	0.521	0.9	0.797	1.6	0.976
0.2	0.223	0.6	0.604	1.0	0.843	2.0	0.995
0.3	0.329	0.7	0.678	1.2	0.91	2.4	0.999

Datos: R = 8.314 J/mol·K y el Fe con un 0.1% C, a 950 °C, presenta estructura CCC.

Solución: 3.62 h.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

7.17. (Avanzado: Necesitará leer la Adenda de este capítulo para resolverlo). Demuestre si, al aplicar la segunda ley de Fick, pueden emplearse las concentraciones de soluto expresadas en porcentajes en masa en lugar de las habituales expresadas en átomos por unidad de volumen, siempre que se trate de una solución sólida intersticial.

Solución: Sí pueden emplearse porcentajes en masa.

PREGUNTAS TIPO TEST

7.1. En relación a los materiales amorfos sólidos, una de las siguientes afirmaciones es incorrecta:
a) No poseen un orden de *largo alcance*, pero sí un orden local o de *corto alcance*.
b) Pueden ser metálicos, cerámicos o poliméricos.
c) Tienen una temperatura de fusión característica.
d) Pueden considerarse como *líquidos subenfriados*.

7.2. Todos los defectos que siguen, excepto uno, son termodinámicamente inestables, indíquelo:
a) Dislocaciones.
b) Límites de grano.
c) Defectos de empaquetamiento.
d) Vacantes.

7.3. En relación a las imperfecciones cristalinas superficiales:
a) Los límites de grano son las que mayor energía presentan.
b) Los defectos de empaquetamiento pueden aparecer como consecuencia del movimiento de las dislocaciones.
c) Una macla en un cristal CCC produce una secuencia ABCABABCABC...

7.4. La secuencia de empaquetamiento ABABABCABAB... correspondiente a una red HC presenta un *defecto de empaquetamiento* consistente en una zona muy delgada de estructura CCC.
a) Verdadero.
b) Falso.

7.5. La secuencia de empaquetamiento de una red CCC que presenta un *defecto de empaquetamiento* que origina una zona muy delgada de estructura HC es:
a) ABCABCACBACBA...
b) ABABABBABAB...
c) ABCABABCABCAB...
d) ABCABCBACBACB...

7.6. ¿Cuál será la separación entre las dislocaciones en un límite de grano de ángulo pequeño ($\theta = 5°$) en el aluminio? (r (Al) = 0.143 nm y estructura CCC).
a) 1.06 nm.
b) 2.12 nm.
c) 3.28 nm.

7.7. Una de las respuestas siguientes no concierne a un límite de grano de ángulo pequeño:
a) Puede ser de flexión o de torsión.
b) Es un defecto lineal que recorre la frontera entre los granos.
c) Da lugar a una pequeña desorientación entre las regiones que lo forman.
d) Se produce por una adecuada disposición de dislocaciones de cuña o de tornillo.

7.8. En relación a las dislocaciones, elige la respuesta incorrecta:
a) En una dislocación de cuña, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de la dislocación.
b) En una dislocación de tornillo, el vector de Burgers es paralelo a la línea de la dislocación.
c) Una dislocación de cuña se mueve en su plano de deslizamiento, pero puede realizar un movimiento de deslizamiento cruzado cuando se encuentra una línea de vacantes.
d) En una dislocación, el plano de desplazamiento contiene las direcciones del vector de Burgers y de la línea de dislocación.

7.9. Una dislocación de cuña tiene un único plano de deslizamiento.
a) Verdadero.
b) Falso.

7.10. Una dislocación de tornillo tiene infinitos planos de deslizamiento.
a) Verdadero.
b) Falso.

7.11. El deslizamiento cruzado (*cross slip*) es propio de una dislocación de cuña.
a) Verdadero.
b) Falso.

7.12. El vector de Burgers de una dislocación de cuña es paralelo a la línea de la dislocación.
a) Verdadero.
b) Falso.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

7.13. En una dislocación en tornillo, el vector de Burgers forma con la línea de la dislocación un ángulo:
a) De 90°.
b) De 120°.
c) De 0° (paralelo).
d) La orientación depende del plano de deslizamiento.

7.14. El movimiento de dislocaciones por *escalada* (*climb*) lo realizan las dislocaciones de tipo:
a) Cuña.
b) Mixtas.
c) Tornillo.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

7.15. En relación a las imperfecciones cristalinas, señale la respuesta incorrecta:
a) En una dislocación de tornillo, el movimiento se produce según la dirección definida por la línea de la dislocación.
b) En una dislocación en cuña en un material CCC, el módulo del vector de Burgers es $\sqrt{2}\,a/2$, donde a es el parámetro de red.
c) En una dislocación en tornillo, el módulo del vector de Burgers en un material CCI es $\sqrt{3}\,a/2$, donde a es el parámetro de red.

7.16. En relación a los defectos lineales:
a) La dislocación de cuña, y no la de tornillo, produce zonas de tracción y compresión en el material.
b) En una dislocación de tornillo, los vectores $\vec{b}$ y $\vec{t}$ definen un único plano de deslizamiento.
c) Las dislocaciones de tornillo pueden realizar un movimiento de escalada y las de cuña, un deslizamiento cruzado.

7.17. La magnitud del vector de Burgers para el magnesio (HC, r (Mg) = 0.120 nm) es:
a) 0.450 nm.
b) 0.240 nm.
c) 0.180 nm.

7.18. En relación con los defectos puntuales en las estructuras cristalinas, señala la afirmación correcta:
a) El número de vacantes depende logarítmicamente de la temperatura del material.
b) Los defectos tipo Schottky en cristales iónicos consisten en una vacante aniónica más una catiónica.
c) Los átomos de impureza intersticial deben tener un número atómico mayor que el de los átomos que constituyen la red.
d) Los átomos de impureza sustitucional deben ser elementos no metálicos.

7.19. Un defecto Frenkel en el interior de un material iónico se caracteriza por tener una vacante:
a) Catiónica más un catión intersticial.
b) Catiónica más una vacante aniónica.
c) Aniónica más un catión intersticial.
d) Catiónica más un anión intersticial.

7.20. La energía de activación (Q) para la difusión es menor para la:
a) Difusión en volumen.
b) Difusión superficial.
c) Difusión por los límites de grano.

7.21. La difusión en materiales sólidos puede realizarse por todos, menos uno, de los siguientes mecanismos. Señálelo:
a) Por precipitación.
b) Por movimiento de vacantes.
c) Por mecanismo intersticial.
d) Por intercambio atómico directo.

7.22. Para una misma temperatura, el Fe se autodifunde con más facilidad (mayor D) en la estructura CCI que en la CCC porque la estructura CCI tiene:
a) Una menor fracción de vacantes en equilibrio.
b) Una menor fracción de empaquetamiento.
c) Un menor tamaño de los intersticios octaédricos.
d) Un mayor tamaño de los intersticios octaédricos.

7.23. La difusión atómica en un material:
a) Puede producirse por mecanismos distintos: en volumen, a través de límites de grano, o a través de superficies de grietas.
b) Se producirá por uno u otro mecanismo en función de la energía de activación de los mismos.
c) Se produce por intercambio directo de sus átomos.
d) Se producirá por uno u otro mecanismo en función del área efectiva de los mismos.

7.24. En relación a las imperfecciones cristalinas, elija la opción incorrecta:
a) Un átomo de impureza intersticial ocupa un intersticio de la red cristalina.
b) En metales, el defecto Schottky consiste en que un átomo de la estructura cristalina migra a la superficie y origina una vacante.
c) En cristales iónicos, el defecto Frenkel consiste en el desplazamiento de un catión de un intersticio a otro, diferente al original en la estructura cristalina.
d) Ninguna de las afirmaciones anteriores es cierta.

7.25. En relación a los defectos puntuales:
a) Un defecto Frenkel en un metal supone que un átomo se traslada a otro nudo de la red.
b) Un defecto Frenkel en un cristal iónico supone el desplazamiento de un anión a una posición intersticial.
c) Un defecto Schottky en un cristal iónico supone el desplazamiento de una pareja de iones a la superficie del cristal.

7.26. En relación a las vacantes:
a) Su número aumenta sensiblemente con la temperatura.
b) La energía libre en un sistema cargado de vacantes es menor que en el cristal perfecto.
c) Su formación libera una cantidad de energía que depende de la fortaleza del enlace interatómico.

7.27. La difusión atómica en un material:
a) Se produce mayoritariamente a través de defectos internos como dislocaciones.
b) Resulta más fácil a través de la superficie externa del material.
c) Se hace importante a través de límites de grano y superficie externa solo a altas temperaturas.

7.28. Las energías de activación para la difusión en volumen, en límite de grano y en superficie cumplen que: $Q_{VOL} > Q_{LG} > Q_{SUP}$.
a) Verdadero.
b) Falso.

7.29. La autodifusión es un fenómeno dependiente del tamaño de los átomos.
a) Verdadero.
b) Falso.

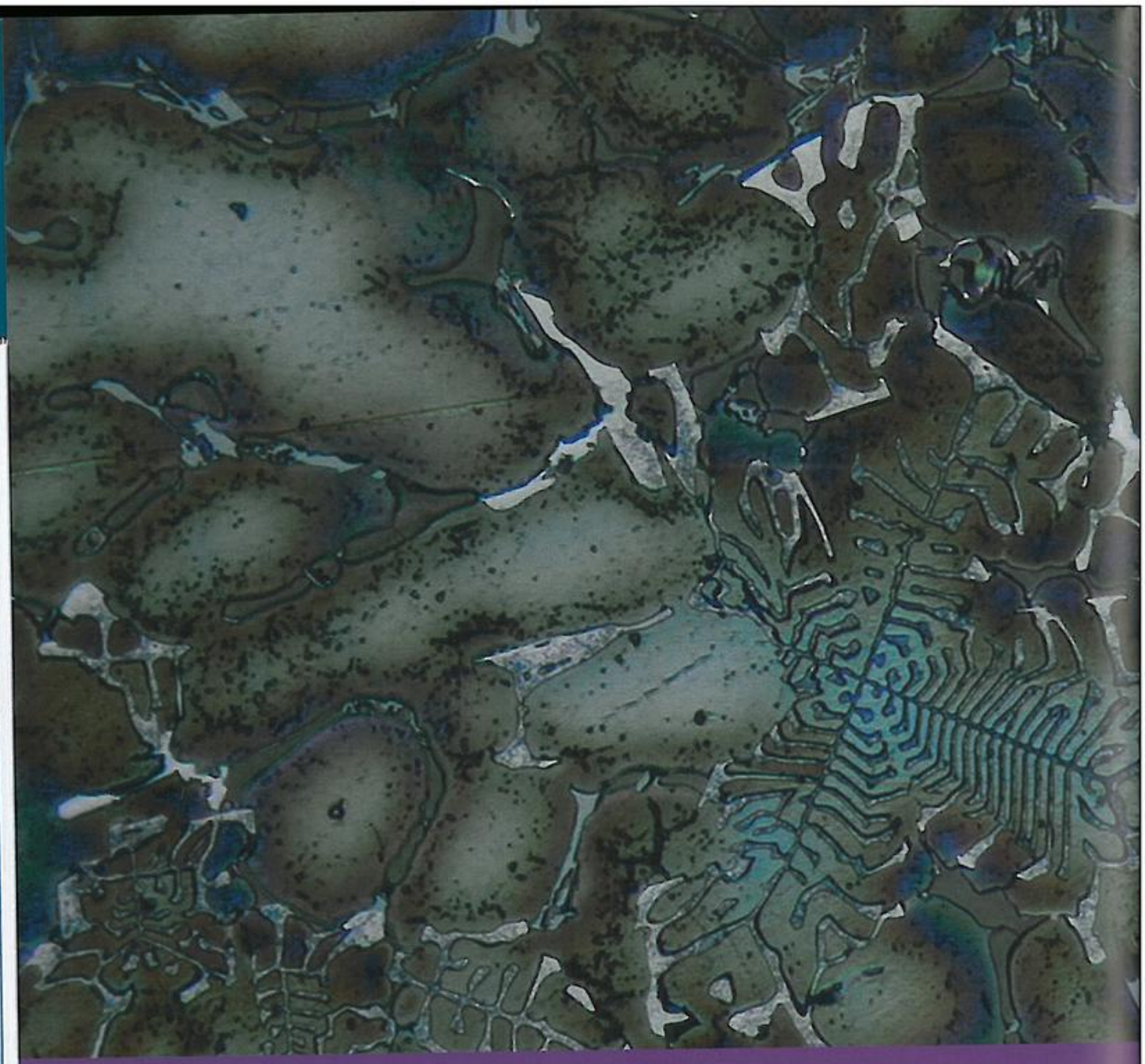
7.30. En los modos de difusión las zonas del cristal con más energía tienen menor energía de activación (Q).
a) Verdadero.
b) Falso.

7.31. Existen vacantes en todos los materiales cristalinos, salvo que la temperatura sea 0 K.
a) Verdadero.
b) Falso.

7.32. La difusividad se expresa:
a) En m/s.
b) En m^2/s.
c) En átomos/m^2.
d) En átomos/($m^2 \cdot K$).

Solución de las preguntas tipo test

7.1. (c); **7.2.** (d); **7.3.** (b); **7.4.** (a); **7.5.** (c); **7.6.** (c); **7.7.** (b); **7.8.** (c); **7.9.** (a), **7.10.** (a); **7.11.** (b); **7.12.** (b); **7.13.** (c); **7.14.** (a); **7.15.** (c); **7.16.** (a); **7.17.** (b); **7.18.** (b); **7.19.** (a); **7.20.** (b); **7.21.** (a); **7.22.** (b); **7.23.** (a); **7.24.** (d); **7.25.** (c); **7.26.** (a); **7.27.** (b); **7.28.** (a); **7.29.** (b); **7.30.** (a); **7.31.** (a); **7.32.** (b).



Nada permanece excepto el cambio.

Heráclito, hacia el 500 a. de C.

BLOQUE 2

La escala microscópica de los materiales

Transformaciones de fases y microestructura

CAPÍTULO 8

Transformaciones de fases

Aspectos generales

CONTENIDO

8.1. Introducción
8.2. Fase y transformación de fase
8.3. «Pasaporte» termodinámico
8.4. Tipos de transformaciones de fase
8.5. El carácter invariante
8.6. Etapas de una transformación de fase
8.7. Nucleación homogénea
8.8. Nucleación heterogénea
8.9. Crecimiento
8.10. Cinética de una transformación de fase
8.11. Solidificación vítrea
8.12. Solidificación de materiales poliméricos

RECURSOS DIGITALES

Nota 8.1. Nucleación heterogénea
Nota 8.2. La estructura dendrítica y de lingote
Nota 8.3. Cálculo de la concentración de embriones
Nota 8.4. Comportamiento del factor $\exp(-\Delta G^*/(k_B T))$
Nota 8.5. Deducción de la ley de Avrami

Adenda: Sólidos policristalinos

8.1. Introducción

En los capítulos previos hemos estudiado cómo se disponen y organizan los átomos que constituyen los materiales. Es ahora el momento de preguntarnos cómo se llega a las situaciones descritas.

En relación a esto, son muchas las preguntas a las que nos gustaría encontrar respuesta. Por ejemplo, ¿cómo puede surgir de un metal fundido, cuyos átomos pululan al azar de un lado para otro, un sólido cristalino, con todos sus átomos dispuestos en riguroso orden? Además, si dicho proceso no es instantáneo, como parece dictarnos el sentido común, ¿cómo se lleva a cabo?

Ya dijimos que un elemento podía ser *polimorfo*, pero ¿cómo «sabe» cada átomo dónde ha de colocarse antes y después del cambio de estructura alotrópica? ¿Y cambiarán de posición al unísono todos los átomos del cristal para dar origen a la nueva estructura?

Igualmente, cabría preguntarse ¿a qué se debe que muchos materiales cerámicos sean amorfos a temperatura ambiente, en tanto que esto es algo inusitado para los metales y siempre artificial? ¿Por qué esa imperiosa tendencia de los metales a cristalizar? ¿Y por qué esa propensión está casi ausente en los materiales poliméricos?

Eso no es todo: ¿por qué los materiales metálicos habitualmente son policristalinos, sabiendo como sabemos que dichas configuraciones son más energéticas que las monocristalinas? ¿A qué se debe este «derroche» de la Naturaleza? ¿O acaso no es un despilfarro, sino la consecuencia de un complicado proceso que se nos escapa al entendimiento?

Por otro lado, si, como hemos escuchado multitud de veces «la Naturaleza tiende siempre al máximo desorden», ¿cómo es posible que del caos reinante en el estado líquido pueda surgir el orden que caracteriza a los sólidos cristalinos?

Y, por último, una cuestión crucial: ¿por qué ocurren los cambios? ¿Por qué solidifica o funde un sistema? ¿Por qué otro se hace gaseoso, muda su estructura cristalina o cambia de un estado desordenado a otro ordenado? ¿Existe alguna magnitud que pueda servir de indicador para conocer las condiciones de presión y temperatura a la que tendrán lugar los cambios?

Parece claro que los materiales son extraordinariamente sensibles a la temperatura y a la presión a las que se ven sometidos. En modo alguno son un escenario impasible; muy al contrario, los materiales pueden ser objeto de fuertes cambios que alteran drásticamente su organización interna y trastocan sus propiedades macroscópicas. Estos cambios son frecuentemente llamados **transformaciones de fases**[1] y su importancia capital en la Ciencia e Ingeniería de los Materiales justifica con creces que a su estudio dediquemos este capítulo y también el siguiente.

8.2. Fase y transformación de fase

Para discutir con rigor en qué consiste una *transformación de fase*, parece lógico empezar definiendo qué entendemos por **fase**. Podemos considerar que una *fase es cada una de las regiones químicamente homogénea y físicamente diferenciada de un sistema*. Así, por ejemplo, el agua líquida y el hielo, que son sustancias *químicamente* idénticas pues ambas están constituidas por moléculas de H_2O, no son *físicamente* idénticas, por cuanto sus moléculas no se disponen de la misma forma. Ello se traduce en propiedades físicas también diferentes (como la densidad, por ejemplo). El hielo y el agua constituyen dos fases que, ciertamente, pueden coexistir. De forma general, los diferentes **estados de agregación** (sólido, líquido y gaseoso) en los que puede presentarse un elemento o compuesto constituyen fases distintas. Pero el concepto de fase es mucho más sutil: cada una de las formas cristalinas alotrópicas de un elemento constituyen fases distintas, aun cuando se encuentren en el mismo estado de agregación (el sólido). Y esto también es extensivo a las configuraciones ordenadas y amorfas de un mismo elemento o compuesto, ambas constituyen fases distintas.

No siempre resulta fácil discernir qué fases están presentes en un sistema. Por ejemplo, si se mezclan polvos muy finos de cobre y cinc, se obtiene una mezcla aparentemente homogénea a simple vista. Sin embargo, dicha mezcla no constituye una única fase, sino dos, y basta utilizar un microscopio óptico para cerciorarse de ello. En cambio, si se introducen por difusión átomos de cinc en un bloque de cobre, lo que se obtiene es una solución sólida, que es completamente homogénea, incluso bajo el escrutinio del microscopio óptico. Solo en la escala atómica se observarían heterogeneidades locales, pero esto no debe preocuparnos porque es algo absolutamente general: todos los materiales, cristalinos o no, son heterogéneos en la escala atómica (el simple hecho de estar formados por partículas discretas ya los hace heterogéneos, amén de las imperfecciones cristalinas presentes). Por ello, las soluciones sólidas pueden ser consideradas como una única fase. Lo mismo sucede con una disolución, por ejemplo, de agua y sal (salmuera). Las moléculas de agua y los iones Na^+ y Cl^- procedentes de la sal están tan finamente mezclados que, salvo en la escala atómica, la mezcla resulta completamente homogénea. La salmuera constituye una única fase.

Así pues, una fase debe ser homogénea, al menos hasta donde alcance la microscopía óptica. Aclarado el concepto de fase, podemos definir qué es una *transformación de fase*.

[1] También se emplea la denominación *transición de fase*.

Quizá la definición más inmediata que puede surgir es esta: *una reacción que convierte una fase en otra distinta*. Muchas transformaciones de fase, como cualquiera de los cambios de estado mostrados en la Figura 8.1 o las posibles transiciones alotrópicas de un elemento, encajan bien con esta definición.

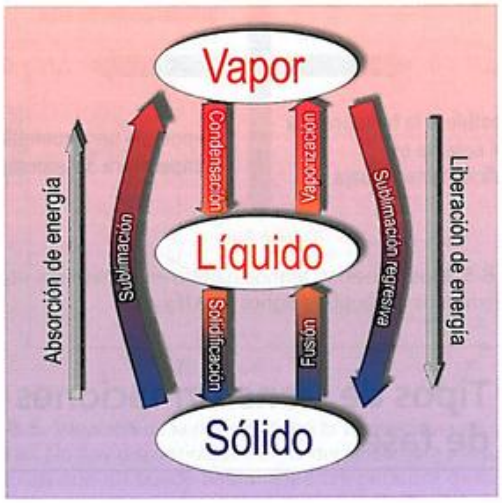


Figura 8.1. Diferentes cambios de estado de la materia. Todos ellos constituyen transformaciones de fase.

Sin embargo, debemos buscar una definición más amplia que dé cabida a otro tipo de transformaciones en las que hay implicadas varias fases iniciales y/o varias fases finales, cumpliéndose, lógicamente, que al menos una de las nuevas fases finales será diferente de las iniciales (tendremos ocasión de ver transformaciones de este tipo en el capítulo siguiente). Así pues, definiremos *transformación de fase* como *todo proceso en el que una o varias fases iniciales (reactivos) reaccionan para dar lugar a una o varias fases finales (productos)*.

8.3. «Pasaporte» termodinámico

¿Tenemos algún modo de predecir bajo qué condiciones una determinada transformación es posible? Como ya se ha dicho en otras ocasiones, el criterio termodinámico es claro: una transformación de fase que lleve a un sistema desde un estado inicial (1) a otro final (2) será *termodinámicamente viable* siempre que el estado final tenga menor energía libre, esto es, siempre que $\Delta G = G_2 - G_1 < 0$, siendo G_1 y G_2 las energías libres del sistema inicial y final, respectivamente. Cuando un determinado proceso es termodinámicamente viable y relativamente rápido nos parecerá **espontáneo**, es decir, no forzado.

Tal como sucede con muchas reacciones químicas, a primera vista, podría parecer que, a temperaturas cercanas a la ambiental, solo las transformaciones **exotérmicas** (es decir, las que liberan calor) pueden realizarse espontáneamente. Sin embargo, esto no es cierto: existen procesos **endotérmicos** (es decir, que se producen absorbiendo calor) que son espontáneos a temperaturas ordinarias. Un claro ejemplo de esto sería lo que le sucede al mercurio. El que este metal sea líquido a temperatura ambiente no tiene nada de esotérico: simplemente es consecuencia de que, a la presión atmosférica, su temperatura de fusión es inferior a la ambiental y, por ello, habitualmente se encuentra fundido. El proceso de fusión del mercurio es un proceso endotérmico —el mercurio toma del entorno el calor que necesita para fundirse— y es espontáneo a temperatura ambiente. Otros ejemplos de procesos endotérmicos que ocurren espontáneamente a temperaturas ordinarias son la fusión del hielo, la evaporación del agua o la disolución de muchas sales en agua. Todos ellos, además, constituyen transformaciones de fase.

Dicho esto, ¿por qué entonces muchos procesos exotérmicos suelen ser espontáneos? Dado que, en los procesos realizados a presión constante, el calor puesto en juego es igual a la variación de entalpía ($Q_p = \Delta H$), cuando estos son exotérmicos sucede que $\Delta H < 0$ (según el criterio habitualmente empleado en la termodinámica, el calor liberado por el sistema se considera negativo). Y esto, aunque no garantiza, sí ayuda bastante a que ΔG también sea negativo. Por definición, $G = H - TS$. Así pues, en un proceso a temperatura constante, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, y si ΔS no es negativo o siéndolo es despreciable en magnitud, entonces el que ΔH sea negativo basta para asegurar que ΔG también lo será y que, por tanto, el proceso será espontáneo. (Si $\Delta S < 0$, pero $|\Delta H| < |T\Delta S|$, el proceso no será espontáneo, pese a ser exotérmico).

No obstante, debe tenerse en cuenta que ΔG también puede ser negativo aun cuando $\Delta H > 0$. Esto será posible siempre que $\Delta S > 0$ y $|\Delta H| < |T\Delta S|$, es decir, siempre que se produzca un aumento considerable de la entropía, lo que sucede, por ejemplo, en el paso de líquido a vapor o de sólido a líquido, como se representa en la Figura 8.2.

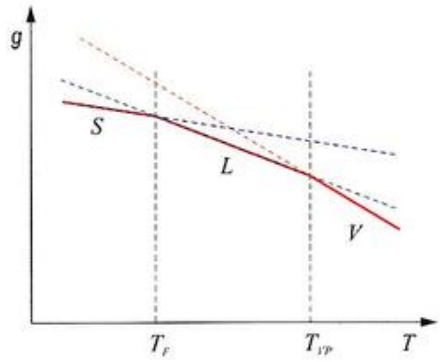


Figura 8.2. Variación de la energía libre por unidad de volumen, *g*, de un material puro frente a la temperatura. El trazo continuo marca la fase más estable a la temperatura considerada.

© Ediciones Paraninfo

Como puede observarse en la Figura 8.2, para temperaturas inferiores a la temperatura de fusión (T_F), la fase con menor energía libre por unidad de volumen (g) es la fase sólida; para temperaturas superiores a la temperatura de vaporización (T_{VP}), la fase más estable es el vapor, y, en el intervalo que media entre T_F y T_{VP}, la fase más estable es el líquido. Así, en el caso del agua y a la presión atmosférica, $T_F = 0$ °C y $T_{VP} = 100$ °C, por lo que el hielo es la fase estable a temperaturas menores de 0 °C, el agua líquida lo es entre 0 °C y 100 °C y el vapor, a temperaturas superiores a 100 °C.

Si se piensa en la transformación de fase *líquido* → *sólido* ($L \rightarrow S$) y definimos $\Delta g = g_S - g_L$, tendremos que $\Delta g < 0$ para $T < T_F$, lo que significa que la transformación será espontánea. Para $T > T_F$, en cambio, $\Delta g > 0$, lo que quiere decir que el paso $L \rightarrow S$ no es espontáneo, sino justo el contrario, o sea, $S \rightarrow L$. ¿Y qué sucederá cuando T es exactamente igual a T_F? En este caso, existirá igual tendencia para ambos procesos antagónicos (lo que podemos representar como $L \leftrightarrow S$) y sus efectos se contrarrestarán mutuamente, por lo que el sistema podría permanecer perpetuamente en este estado si las condiciones no se vieran alteradas. Se dice, entonces, que el sistema está en **equilibrio**. Según la Figura 8.2, el equilibrio exigiría que $\Delta g = 0$ y esto es lo que se produce a las temperaturas T_F y T_{VP}.

El ejemplo descrito anteriormente evidencia claramente cómo un proceso puede ser espontáneo a una temperatura dada y no serlo a otra. Por ejemplo, la descomposición del agua en sus elementos ($H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$) no es espontánea a temperatura ambiente, mientras que sí lo es a elevadas temperaturas. Todo depende de la magnitud del término entrópico ($T\Delta S$) en relación con el entálpico (ΔH) y de sus respectivos signos. A veces, no obstante, la temperatura no tiene influencia alguna. Para un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) que lleve aparejado un aumento de entropía ($\Delta S > 0$), la variación de G será siempre negativa, por lo que el proceso será espontáneo sea cual sea la temperatura. Por el contrario, un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$) que conlleve una reducción de entropía ($\Delta S < 0$) es, de toda suerte, termodinámicamente inviable, pues se cumplirá que $\Delta G > 0$ para cualquier temperatura. La Figura 8.3 resume las situaciones descritas.

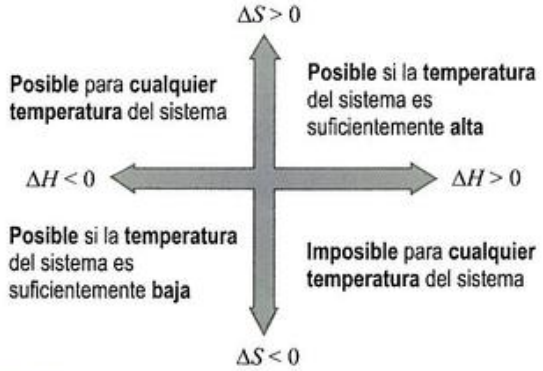


Figura 8.3. Espontaneidad termodinámica en las diversas situaciones que se derivan de los posibles signos de ΔH y ΔS.

8.4. Tipos de transformaciones de fase

Una característica común a todas las transformaciones es que, en su transcurso, determinadas magnitudes físicas sufren discontinuidades. Por ejemplo, durante el proceso de fusión de un metal cristalino puro, la densidad experimenta un cambio abrupto a una temperatura muy concreta (la temperatura de fusión, T_F), que es siempre la misma para un determinado elemento, a una presión concreta (Figura 8.4a).

Aun cuando en la mayoría de los casos la densidad del líquido es menor que la del sólido (Figura 8.4a), en algunos pocos materiales, como el hielo, por ejemplo, la densidad del líquido es superior a la del sólido en el entorno de la T_F (Figura 8.4b). La estructura cristalina de estos materiales resulta ser muy poco compacta, de modo que las moléculas ocupan menos espacio cuando se disponen al azar que cuando se disponen ordenadamente. Mas, sea cual sea el caso, la densidad experimenta un cambio abrupto a la temperatura de la transformación.

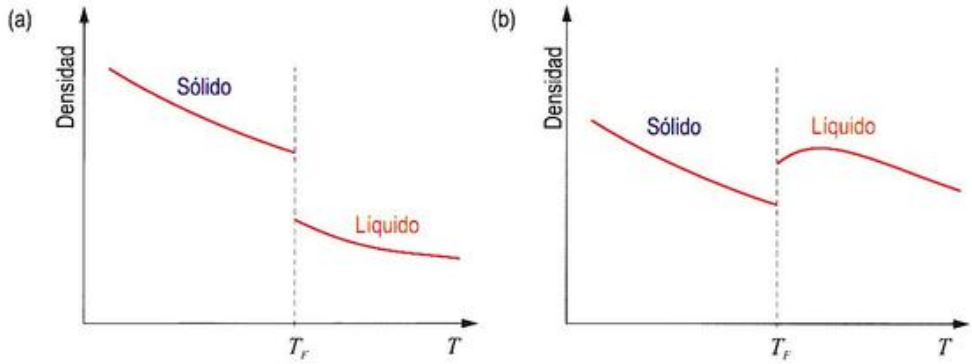


Figura 8.4. Variación de la densidad con la temperatura: (a) comportamiento típico y (b) comportamiento anómalo (como en el agua).

Una situación completamente diferente se presenta con la fusión de un material amorfo (como un vidrio de ventana, por ejemplo). En este caso, no se produce ninguna discontinuidad en la densidad del material, sino una disminución gradual, como se aprecia en la Figura 8.5 (la variación de la viscosidad del material con la temperatura mostraría un comportamiento similar).

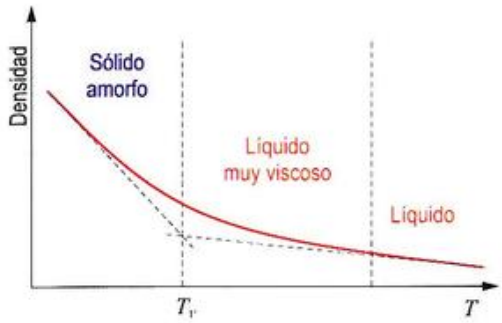


Figura 8.5. Variación de la densidad con la temperatura en un material amorfo. No hay discontinuidad en la densidad para ninguna temperatura, así que no puede hablarse de temperatura de fusión del material. No obstante, como se verá después, puede definirse cierta *temperatura de transición vítrea* (T_v) como la intersección de las rectas tangentes, que marca el comienzo del ablandamiento del material.

El comportamiento es esperable dado que, como sabe, un sólido amorfo es un material con apariencia sólida (por ejemplo, tiene resistencia y forma fija), pero que tiene la estructura atómica característica de un líquido. En tal caso, no puede existir una temperatura de fusión propiamente dicha: el sólido amorfo que está fundiéndose pasa de ser un sólido rígido a ser un líquido muy viscoso y, finalmente, un líquido mucho más fluido. Pero su distribución atómica interna no sufre cambios de ordenamiento.

Con todo, como ya adelantamos en el Capítulo 6, suele ser útil una temperatura, denominada **temperatura de transición vítrea**, T_v, definida como el punto de intersección de las rectas tangentes a la curva en las regiones extremas de la gráfica densidad-temperatura, como se muestra en la Figura 8.5. Dicha temperatura delimita comportamientos propios de un sólido y propios de un líquido, pero no representa la frontera entre un estado atómico ordenado (cristalino) y otro desordenado (amorfo). (A veces, tras la solidificación, un mismo material puede presentarse tanto en forma cristalina como amorfa. En tal caso, la temperatura de transición vítrea, T_v, suele situarse unos 100 °C por debajo de la temperatura de fusión, T_F).

Por lo dicho anteriormente, podría pensarse que la temperatura de transición vítrea es un concepto puramente matemático. No es así. Aunque la densidad no muestre discontinuidad alguna a la temperatura T_v, sí la experimenta, en cambio, la *capacidad calorífica* o *térmica* del material[2]. La Figura 8.6 muestra la dependencia térmica de la capacidad calorífica en un material cristalino y en otro amorfo.

Así pues, siempre existe alguna magnitud física que sufre discontinuidad durante una transformación de fase. A aquellas en las que la densidad es discontinua y la capacidad calorífica tiende a infinito en las proximidades de la temperatura de transformación suelen denominarse **transformaciones de fase de primer orden**. Al segundo tipo de transformaciones que hemos mencionado, para las que la discontinuidad solo aparece en la capacidad calorífica y no en la densidad, se las conoce como **transformaciones de fase de segundo orden**[3]. Los comportamientos de G y otras magnitudes

[2] La *capacidad calorífica* o *térmica* de un material, como se verá en el Capítulo 22, mide la cantidad de calor que hay que suministrar a dicho material para que su temperatura aumente en un grado Celsius.

[3] Una definición alternativa, matemáticamente más rigurosa, pero equivalente, fue establecida por Ehrenfest y es la siguiente: «una transformación de fase se dice de *primer orden* si las derivadas primeras de la energía libre del sistema respecto a T y a P presentan discontinuidad a la temperatura de la transformación; se dice de *segundo orden* si las primeras derivadas de G son continuas, pero no así sus segundas derivadas». La densidad y la entropía se calculan mediante derivadas primeras de G, así pues, la discontinuidad de estas derivadas implica la discontinuidad de las magnitudes de ellas obtenidas. Por otro lado, las derivadas primeras (respecto de T o de P) de la densidad o de la entropía pueden calcularse a partir de las segundas derivadas de G, que son las que sufrirían discontinuidad en las transformaciones de segundo orden.

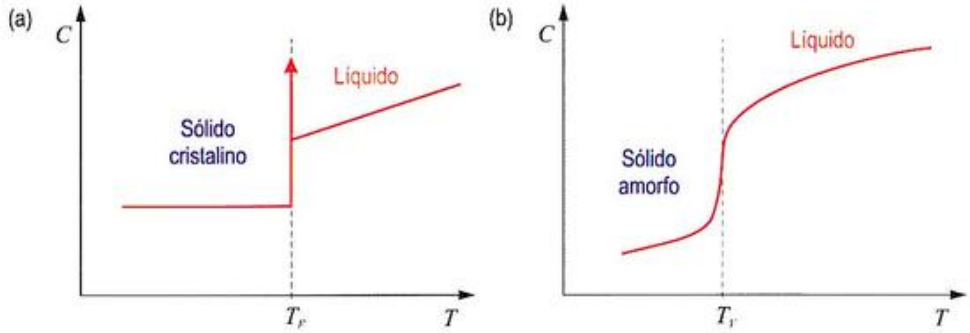


Figura 8.6. Comportamiento de la capacidad calorífica, C, frente a la temperatura en: (a) un sólido cristalino y (b) un sólido amorfo. Para el primer tipo, la capacidad sufre discontinuidad y se hace infinita a la temperatura T_F. Para el segundo tipo, se produce un cambio en torno a T_v, aunque la discontinuidad es menos abrupta que la que se observa en (a).

© Ediciones Paraninfo

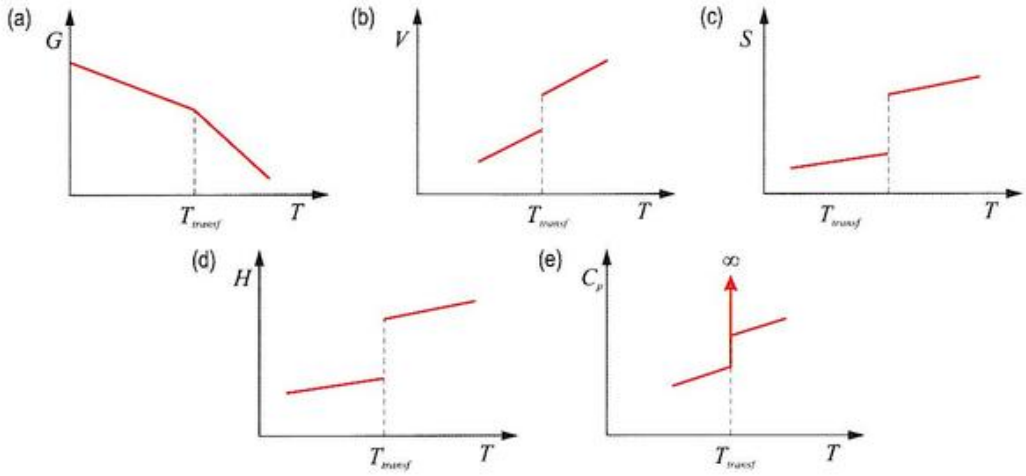


Figura 8.7. Para una *transformación de fase de primer orden*, se muestra el comportamiento frente a la temperatura de: (a) la energía libre del sistema, (b) volumen específico (inverso de la densidad), (c) la entropía, (d) la entalpía y (e) la capacidad calorífica a presión constante. T_{transf} representa la temperatura de la transformación.

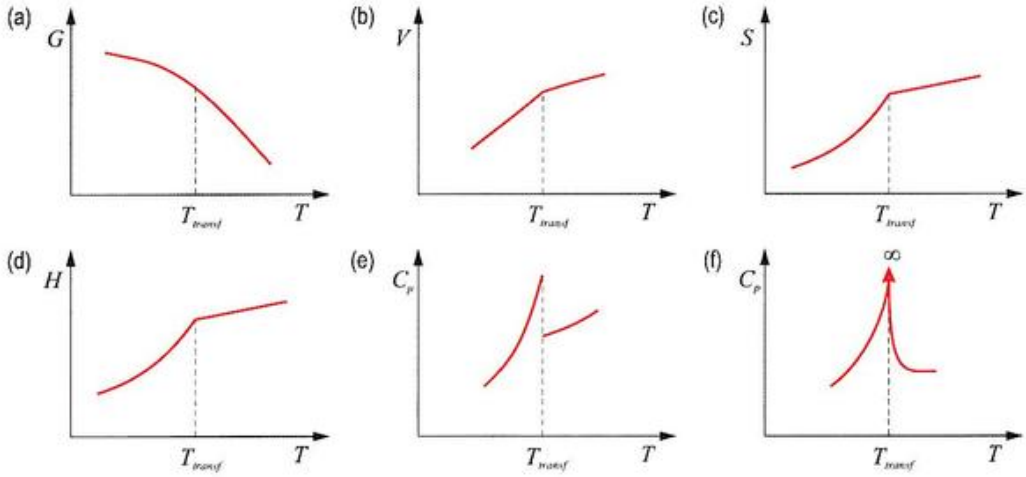


Figura 8.8. Para una *transformación de fase de segundo orden*, se muestra el comportamiento frente a la temperatura de: (a) la energía libre del sistema, (b) volumen específico, (c) la entropía, (d) la entalpía, (e) la capacidad calorífica a presión constante con discontinuidad de salto finito y (f) la capacidad calorífica a presión con discontinuidad de tipo lambda. T_{transf} representa la temperatura de la transformación.

termodinámicas en las proximidades de la temperatura de transformación se muestran en la Figura 8.7 y 8.8 para los dos tipos de transformación de fase.

La transición líquido a sólido amorfo no es el único ejemplo posible de transformaciones de segundo orden. Otro caso, pródigamente estudiado, lo constituye la transición del estado *conductor* a *superconductor* que sufren ciertos metales como, por ejemplo, el Hg, el Sn, el Pb o el Al (la superconductividad será tratada en el Capítulo 17). En estas transformaciones, la capacidad calorífica también muestra una discontinuidad de salto finito a la temperatura de transformación. Pero esta no es la única posibilidad. Otra transformación de segundo orden, conocida más frecuentemente como **transformación lambda**, se presenta en algunas soluciones sólidas que pueden llegar a alcanzar un estado superordenado, es decir, que pueden formar **superredes**, o también en las transiciones entre los estados *paraeléctrico* y *ferroeléctrico* o *paramagnético* y *ferromagnético*, que se estudiarán en los Capítulos 19 y 20, respectivamente. El término *lambda* se debe a la forma que adopta la curva de la capacidad calorífica frente a la temperatura (Figura 8.8f), que recuerda a la letra griega λ. En este caso, la capacidad calorífica puede llegar a tomar valores inmensamente grandes a la temperatura de transformación.

Por último, existe una importantísima diferencia entre las transformaciones de primer y segundo orden, a la que todavía no se ha aludido, y es el hecho de que, como se aprecia en las Figuras 8.7 y 8.8, solo en las de primer orden se produce discontinuidad en la entalpía, por lo que solo en ellas podrá hablarse de un *calor latente* de la transformación; algo que irá ineludiblemente ligado al concepto de **invariancia**.

8.5. El carácter invariante

Consideramos un metal puro, por ejemplo, en estado líquido: si se extrajese calor del sistema a un ritmo constante y se midiese la temperatura del sistema en sucesivos instantes de tiempo, ¿qué gráfica se obtendría? La evolución de la temperatura (la **curva de enfriamiento**) mostraría un aspecto parecido al indicado en la Figura 8.9.

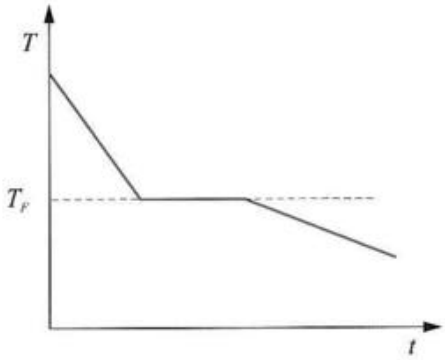


Figura 8.9. Variación de la temperatura frente al tiempo de un elemento, inicialmente fundido, que está siendo enfriado.

Realmente, la curva mostrada está bastante idealizada, pero no hay que preocuparse ahora de ello porque ya habrá ocasión para analizar qué aspectos no han sido tenidos en cuenta. Lo que verdaderamente interesa aquí es conocer cómo se explica el tramo horizontal de la curva. Este tramo significa que la temperatura se mantiene constante en el valor T_F, aun cuando la extracción de calor continúa al mismo ritmo. Puede decirse que el proceso de solidificación es un proceso **isotermo**. Ello solo es posible si el calor que se extrae es compensado por otra fuente. Y en efecto, así es: el *calor latente* liberado durante la solidificación compensa exactamente la extracción de calor desde el exterior. Así pues, si la presión no varía, el proceso de solidificación se llevará a cabo a una temperatura fija. Se dice, entonces, que la transformación es **invariante**. Si la extracción de calor continúa, el proceso de solidificación progresará hasta que todo el líquido se haya convertido en sólido y entonces cesará la liberación del calor latente y la temperatura comenzará a descender. Y eso es lo que se ve reflejado en la gráfica de la Figura 8.9.

La **invariancia** de la transformación asegura que si, a la temperatura de fusión, cesara la extracción de calor, el sistema permanecería sin cambio aparente alguno indefinidamente. No obstante, esa inmutabilidad macroscópica es, en realidad, el resultado del equilibrio de dos procesos antagónicos que se producen a igual velocidad, contrarrestándose. La forma ideal, pues, de representar lo que verdaderamente ocurre en el sistema, justo a la temperatura T_F, sería la siguiente: $L \rightleftharpoons S$, lo que pone de manifiesto la existencia de dos mecanismos opuestos ($L \rightarrow S$ y $L \leftarrow S$) que están operando simultáneamente.

Es este doble mecanismo el que otorga a las reacciones invariantes una fuerte **estabilidad**, que se traduce en una gran inercia ante los cambios. Si, a la temperatura T_F, se perturbara ligeramente el sistema, por ejemplo extrayéndole calor (enfriándolo), este reaccionaría de tal modo que compensara la perturbación introducida. En el supuesto considerado, la reacción se desplazaría hacia la derecha, esto es, la reacción $L \rightarrow S$ dominaría sobre su opuesta (lo que puede representarse como $L \rightleftharpoons S$) porque de este modo el sistema liberaría el calor latente acumulado en la fase líquida y la temperatura permanecería inalterada (en su valor de equilibrio). Del mismo modo, si, de nuevo a T_F, la perturbación consistiera en un calentamiento, la reacción se desplazaría a la izquierda ($L \rightleftharpoons S$), favoreciendo el proceso $L \leftarrow S$, que absorbería calor y lo almacenaría en forma de calor latente del líquido. Este mecanismo de compensación que caracteriza a los equilibrios estables es bien conocido en Química con el nombre de **principio de Le Châtelier**[4].

Una última reflexión: ¿de dónde emana el calor latente del que venimos hablando? Dado que la energía libre es continua a la temperatura de la transformación (Figura 8.7a), $\Delta G_F = 0$, por lo que $\Delta H_F - T_F \Delta S_F = 0$ y, despejando, $\Delta H_F = T_F \Delta S_F$ (el subíndice F alude a que la magnitud correspondiente se ha evaluado a la temperatura T_F). Como la entropía es discontinua a la temperatura de transformación (Figura 8.7c), entonces $\Delta S_F \neq 0$, por lo que también $\Delta H_F \neq 0$. Es esta energía (entalpía) la que constituye el calor latente de la transformación. Así pues, la fuente del calor latente reside en la variación de la entropía del sistema. Y esto no es solo aplicable al proceso de solidificación, sino también al de vaporización, sublimación y a ciertas transformaciones en estado sólido. De forma general, podemos decir que *cualquier transformación de primer orden es invariante*. Así pues, el carácter invariante no es un aspecto general, pero sí bastante frecuente. Incidiremos nuevamente en este concepto en el capítulo siguiente.

[4] La misma idea aparece, no obstante, en otros campos de la Ciencia con nombres diferentes. Por ejemplo, la conocida *ley de Lenz-Faraday* es una descripción fidedigna del mismo comportamiento, aplicada al fenómeno de la inducción electromagnética. Se utilizará de nuevo este argumento en el Capítulo 20 al hablar del *diamagnetismo*.

© Ediciones Paraninfo

8.6. Etapas de una transformación de fase

La viabilidad termodinámica de una determinada transformación de fase nada nos dice, sin embargo, acerca de la velocidad con la que se llevará a cabo (si es que lo hace). Ni siquiera puede asegurarse que las transformaciones muy exotérmicas sean rápidas. La Química está llena de ejemplos de reacciones muy exotérmicas que pueden llegar a ser, bajo determinadas circunstancias, extremadamente lentas. Así, por ejemplo, el carbón, cuya combustión libera gran cantidad de calor, no sufre reacción apreciable en contacto con el oxígeno del aire en condiciones ordinarias.

Lo que sí puede afirmarse con rotundidad es que las transformaciones de fase no son instantáneas (ningún proceso de la naturaleza lo es), sino que requieren un tiempo finito para completarse. Puede considerarse que, en la mayoría de las transformaciones de fase, pueden distinguirse dos etapas: la de **nucleación** y la de **crecimiento**. Durante la nucleación, se forman colonias de unos pocos centenares de átomos (**núcleos**), con la estructura y disposición atómica característica de la nueva fase y, durante el crecimiento, estos núcleos crecen y crecen de tamaño.

La división del proceso en etapas responde más bien a criterios didácticos que reales, pues los procesos de nucleación y crecimiento discurren simultáneamente en diferentes partes del mismo sistema. Con todo, esta división resulta útil porque facilita el abordaje teórico. Hay que tener presente que, aunque ambos mecanismos puedan coincidir en el tiempo, siempre uno de ellos será el dominante: en los primeros instantes del proceso, dominará la nucleación y, a medida que este avance, la nucleación cederá el testigo al crecimiento.

La **nucleación**, además, puede ser **homogénea** o **heterogénea** dependiendo de si la aparición de la nueva fase ocurre en cualquier punto y en todo el sistema o si, por el contrario, se produce preferentemente en ciertas zonas muy concretas: paredes del recipiente contenedor, límites de grano, partículas de impurezas, dislocaciones, etc.

Una transformación de fase bastante común servirá de ejemplo: la solidificación de un líquido en un sólido cristalino, proceso que llamaremos **cristalización**. Aunque, a primera vista, puede decirse que la cristalización es la transformación inversa de la fusión, intuitivamente, no resulta tan fácil de comprender como esta.

Resulta sencillo entender cómo el incremento de las vibraciones térmicas de los átomos, conforme la temperatura crece acercándose a T_F, conduce al derrumbe de la estructura cristalina. Basta solo con que la distancia interatómica del cristal aumente en algo más de un 5 % para que el sólido empiece a fundirse (Figura 8.10a). No resulta tan obvio, sin embargo, comprender cómo una disminución de la temperatura provoca la reordenación espontánea de los átomos en una estructura perfectamente regular y periódica. Como se ha dicho antes, el proceso se entiende mejor si se supone dividido en las etapas de nucleación y crecimiento. En la Figura 8.10b, se muestra la evolución de un sistema que está cristalizando.

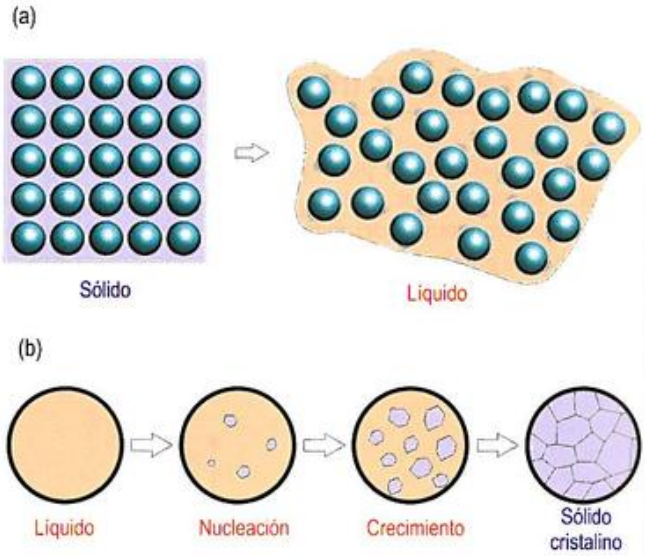


Figura 8.10. (a) Al calentar un cristal, sus partículas vibran cada vez más intensamente hasta que, al alcanzar su temperatura de fusión, pierden su ordenamiento geométrico y el sólido se funde. (b) Proceso de cristalización que muestra las etapas de nucleación y crecimiento.

Podría decirse que una película que muestra el proceso de fusión de un sólido cristalino, visionada en sentido inverso no sería un reflejo fiel de lo que físicamente sucede en la realidad durante la cristalización. En este sentido, los procesos de fusión y solidificación de un sólido cristalino no son procesos inversos, porque no son completamente simétricos. Y no lo son porque la cristalización se lleva a cabo mediante el proceso de nucleación, algo que no tiene análogo durante la fusión.

8.7. Nucleación homogénea

Ahora discutiremos pormenorizadamente el proceso de nucleación, comenzando por la nucleación homogénea porque su descripción teórica es mucho más simple y porque muchos de sus resultados son extensibles a la nucleación heterogénea. Y, aunque nuestro estudio va a particularizarse en la solidificación cristalina (una transformación en muchos sentidos paradigmática), las conclusiones que se obtengan tendrán una validez bastante general.

Comencemos tratando de responder a la pregunta más acuciante: ¿cómo puede originarse un núcleo sólido en el seno de un líquido?

8.7.1. Valores críticos del radio y la energía libre

Consideremos un elemento o compuesto puro en estado líquido que está siendo enfriado. Los átomos del líquido estarán en un estado de constante agitación y, cuando su temperatura se acerque a la T_F, algunos átomos con menor energía verán atenuado su frenético movimiento y entonces, como consecuencia de las fuerzas de enlace (que ahora no resultan desdeñables), se agruparán momentáneamente siguiendo el patrón de ordenamiento cristalino característico de la fase sólida. Estos pequeños agrupamientos se denominan **embriones** y son las semillas potenciales del sólido final. La Figura 8.11 ilustra la formación de embriones en el seno del líquido.

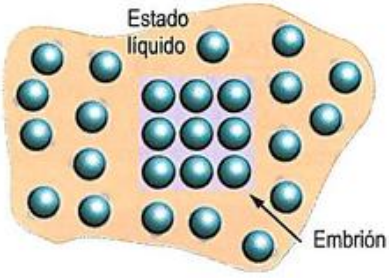


Figura 8.11. A temperaturas cercanas a T_F, algunos átomos próximos entre sí pueden tener menor energía que los átomos de su entorno. Si este es el caso, estos grupos de átomos (embriones) se organizan ocupando las posiciones de la red cristalina característica. Aunque las fuerzas de enlace no han cesado nunca, solo cuando la velocidad de los átomos disminuye lo suficiente, estas parecen hacerse notar.

¿Cómo es posible que algunos átomos tengan una energía menor que sus vecinos? Esta es la cuestión clave que debemos comprender. Cuando decimos que un líquido se halla a la temperatura T, no queremos decir que todos sus átomos o moléculas tengan la misma energía, sino que tienen una energía no muy lejana a un determinado valor medio ($\overline{E}$) que, como se deduce de la Expresión (7.1) del capítulo anterior, será del orden de $k_B T$. Es perfectamente posible que algunos átomos tengan una energía superior a esta energía media y otros, en cambio, una energía menor[5]. Fueron Maxwell y Boltzmann quienes primeramente concluyeron que la distribución de energías de los átomos o moléculas de un gas o de un líquido debía seguir un comportamiento como el mostrado en la Figura 8.12.

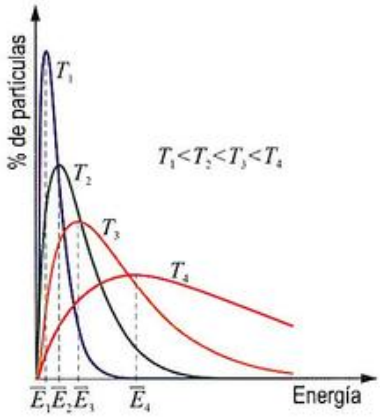


Figura 8.12. Distribución de energías de las partículas (átomos o moléculas) de un líquido a varias temperaturas. La gráfica enseña que: (1) cuanto más alta es la temperatura, mayor será la energía media de sus partículas y, (2) a medida que la temperatura crece, la curva se ensancha y aplasta, esto es, la dispersión aumenta, y menos partículas poseen la energía más alta.

Así pues, son las fluctuaciones de energía locales las que hacen posible la formación de embriones (si, para cada temperatura, todos los átomos tuvieran la misma energía, la secuencia de acontecimientos sería completamente distinta a la que estamos describiendo). Por otra parte, la incesante agitación térmica de los átomos del entorno somete a un «bombardeo» constante al recién formado embrión y tiende a destruir esta disposición ordenada. A temperaturas justo por encima de T_F, la agitación térmica es el factor dominante y los embriones se desordenan antes de que más átomos tengan la oportunidad de agregarse a la estructura. Si disminuimos la temperatura por debajo de T_F, la situación se invierte: los átomos del entorno se unen al embrión a un ritmo más rápido del que son arrancados y, por consiguiente, el embrión crece.

La formación de un embrión tiene un coste energético que puede cuantificarse. La variación de energía libre que se produce cuando se crea un embrión tendrá dos contribuciones. Por un lado, la debida a la diferencia de energía libre de las fases final e inicial. Si $\Delta g = g_S - g_L$ es la diferencia de energías libres por unidad de volumen entre ambas fases, y el embrión se supone esférico con radio r, su formación llevará aparejada una variación de energía igual a $(\frac{4}{3}\pi r^3)\Delta g$ (es decir, el producto de su volumen por la variación de energía libre por unidad de volumen). Dicho valor será negativo si la temperatura está por debajo de la temperatura de la transformación (T_F), porque entonces sucede que $g_S < g_L$. La segunda contribución energética resulta de la creación de la interficie

[5] La temperatura es, por tanto, un concepto macroscópico que, en esencia, se reduce al movimiento a escala microscópica. No tiene sentido, por consiguiente, hablar de la temperatura de una molécula, átomo o ion. En la economía puede encontrar un símil de la temperatura y de la energía media de las partículas de un sistema. Si la temperatura se identifica con la riqueza de un país, la energía media de las partículas habría de identificarse con la renta per cápita de sus habitantes. La renta per cápita es solo un valor medio y, por lo tanto, unos habitantes tendrán rentas menores y otros atesorarán rentas mayores; tal como sucede con la energía concreta de las partículas respecto a la energía media. No obstante, la analogía acaba aquí, porque la distribución de riquezas en un país puede ser ciertamente diferente de la que apunta la distribución de Maxwell y Boltzmann.

© Ediciones Paraninfo

sólido-líquido, frontera entre ambas fases. Asociada con esta interficie, existirá una energía libre superficial, que denotaremos como γ_{SL}, que es siempre positiva. La contribución de toda la superficie puede estimarse como $(4\pi r^2)\gamma_{SL}$, en la que el factor $(4\pi r^2)$ representa el área superficial del embrión esférico. Así pues, la variación total de energía libre que acarrea la formación de un embrión esférico será igual a:

$$\Delta G = (\tfrac{4}{3}\pi r^3)\Delta g + (4\pi r^2)\gamma_{SL} \qquad (8.1)$$

Las dos contribuciones a la variación de energía libre y el resultado de su suma se representan esquemáticamente en la Figura 8.13 en función del radio del embrión.

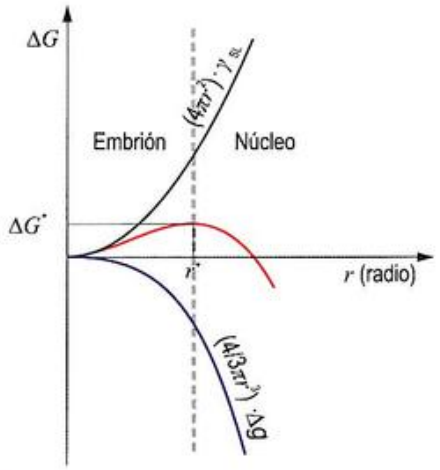


Figura 8.13. Variación de la energía libre requerida en un proceso de cristalización en función del radio de la partícula, como suma de dos contribuciones. Para valores inferiores al valor del radio crítico (r^*), la partícula se denomina *embrión*; mientras que, para valores superiores, se llama *núcleo*.

Como se aprecia en la gráfica de la Figura 8.13, el diferente signo y la distinta dependencia con el radio de los dos sumandos que intervienen en la Expresión (8.1) —uno depende cúbicamente y el otro, cuadráticamente— conduce a un resultado curioso: la suma de ambos términos presenta un máximo. Llamaremos **radio crítico**, r^*, al valor para el que se produce dicho máximo. Para valores inferiores a r^*, el aumento de r implica también el incremento de ΔG. Sin embargo, para valores de r superiores a r^*, el crecimiento lleva aparejado una reducción de ΔG. Esto significa que las partículas de radio menor que r^* —que seguiremos llamando *embriones*— tenderán a redisolverse en el seno del líquido para disminuir su energía libre y solo crecerán cuando reciban aporte de energía de los átomos del líquido de su entorno. Por el contrario, las partículas de radio mayor que r^* —que denominaremos **núcleos**— tenderán a aumentar su radio porque así disminuyen su energía. Es decir, si el embrión alcanza un radio superior al valor crítico, entonces su crecimiento continuará de manera espontánea. El valor de la variación de energía libre para un radio igual al crítico ($r = r^*$) se denomina **energía libre crítica** (ΔG^*) y representa la altura en el máximo de la curva de la Figura 8.13. Este ΔG^* puede verse como una **energía de activación** —la necesaria para la formación de un embrión estable, es decir, de un núcleo—, pero también puede considerarse como la *barrera de energía* que debe vencer el proceso de nucleación para poder prosperar.

No es difícil calcular los valores de r^* y de ΔG^*. El valor del radio crítico puede calcularse derivando la expresión de ΔG en la (8.1):

$$\frac{d}{dr}(\Delta G) = 4\pi r^2 \Delta g + 8\pi r \gamma_{SL} \qquad (8.2)$$

e imponiendo la condición de extremo para el valor r^*:

$$\left.\frac{d(\Delta G)}{dr}\right|_{r=r^*} = 0 \qquad (8.3)$$

de donde se obtiene:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta g} \qquad (8.4)$$

Llevando este valor a la Expresión (8.1), obtenemos el correspondiente valor de la energía libre crítica:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta g)^2} \qquad (8.5)$$

Todo ello, suponiendo que los embriones tienen forma esférica. En el Ejercicio resuelto 8.1, se propone efectuar el mismo cálculo para un embrión con forma cúbica.

Ejercicio resuelto 8.1

Deduzca las expresiones de r^* y ΔG^* de los embriones formados por nucleación homogénea suponiendo que estos tienen forma cúbica de arista r.

8.7.2. Influencia de la temperatura en los valores críticos

Los valores críticos del radio y de la energía libre (r^* y ΔG^*) dependen, lógicamente, de la temperatura, pues de ella depende el estado de agitación de los átomos. Es posible encontrar una expresión aproximada de esta dependencia térmica. Si dividimos toda la expresión $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ entre

el volumen de material solidificado, podemos decir que, a la temperatura T_F, se cumplirá que:

$$\Delta g_F = \Delta h_F - T_F \cdot \Delta s_F \tag{8.6}$$

siendo $\Delta h_F = \Delta h(T_F)$ y $\Delta s_F = \Delta s(T_F)$ las variaciones de la entalpía y entropía por unidad de volumen solidificado a la temperatura de fusión. (La variación de entalpía anterior es el calor liberado durante la solidificación o absorbido durante la fusión, lo que, expresado por unidad de masa o de volumen, coincide con el denominado *calor latente* de la transformación). Como $\Delta g_F = \Delta g(T_F) = 0$ (Figura 8.2), se obtiene entonces:

$$\Delta s_F = \frac{\Delta h_F}{T_F} \tag{8.7}$$

A cualquier otra temperatura, T, próxima a T_F, la variación de la energía libre por unidad de volumen solidificado (Δg) puede expresarse como:

$$\Delta g(T) \cong \Delta h_F - T \cdot \Delta s_F = \Delta h_F - T \cdot \frac{\Delta h_F}{T_F} = \frac{\Delta h_F}{T_F}(T_F - T) \tag{8.8}$$

donde se ha supuesto, en buena aproximación, que $\Delta s(T) \simeq \Delta s_F$ y $\Delta h(T) \simeq \Delta h_F$, para T próximas a T_F (Figuras 8.7c y 8.7d). La diferencia de temperaturas $(T_F - T)$, que representaremos a menudo como ΔT, es el denominado **grado de subenfriamiento** o **de sobrecalentamiento**, dependiendo de si su signo es positivo o negativo, respectivamente. La energía libre superficial γ_{SL} es relativamente insensible a la temperatura, por tanto, sustituyendo el valor de $\Delta g(T)$ en la ecuación de radio crítico, se obtiene:

$$r^*(T) \cong \frac{-2\gamma_{SL} T_F}{\Delta h_F (T_F - T)} \tag{8.9}$$

De igual manera, puede obtenerse una relación entre la *energía de activación* y el *grado de subenfriamiento*:

$$\Delta G^*(T) \cong \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_F^2}{3(\Delta h_F)^2 (T_F - T)^2} \tag{8.10}$$

Así pues, resulta que $r^* = C_1/\Delta T$ y que $\Delta G^* = C_2/(\Delta T)^2$, siendo C_1 y C_2 dos constantes independientes de T. Esto es, tanto el radio crítico como la energía de activación disminuyen a medida que la temperatura se separa de T_F, es decir, a medida que ΔT aumenta. No obstante, la variación de la energía libre crítica es más rápida, pues es inversamente proporcional al cuadrado de ΔT.

La Figura 8.14a muestra una representación esquemática de la variación con la temperatura de los parámetros críticos: ambos tienden asintóticamente a infinito al aproximarse a T_F. La Figura 8.14b muestra una representación de ΔG frente al radio en la que se ve cómo disminuyen tanto r^* como ΔG^* al aumentar el grado de subenfriamiento: *el aumento de ΔT favorece la nucleación*.

La principal conclusión que cabe extraer de lo que acabamos de decir es que, teóricamente, es imposible que la solidificación se produzca exactamente a la temperatura de fusión (T_F), es decir, se requiere cierto grado de subenfriamiento. Como se verá más adelante, la nucleación homogénea es en realidad un caso en extremo ideal que pocas veces se da en la práctica.

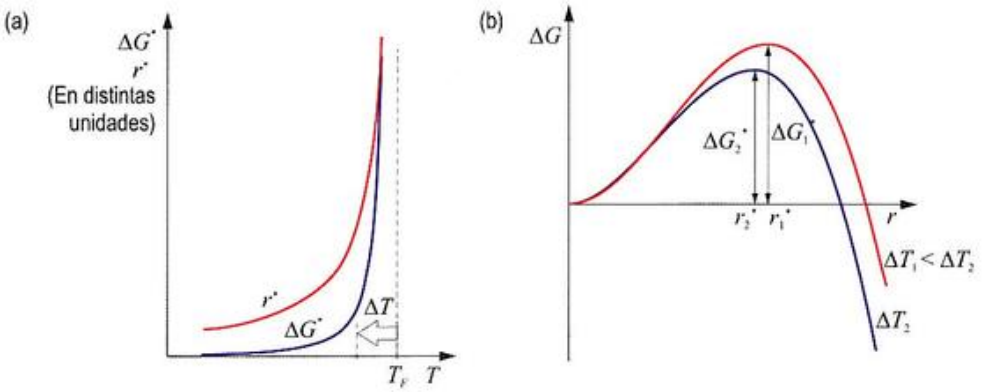
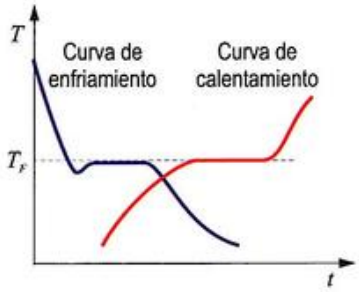


Figura 8.14. (a) Comportamiento frente a la temperatura de los parámetros críticos, ΔG^* y r^*. (b) Curvas ΔG vs. r para dos grados de subenfriamientos distintos: ΔT_1 y ΔT_2 (tanto ΔG^* como r^* disminuyen al aumentar ΔT).

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 8.2

En la figura adjunta, se ha representado la evolución térmica real durante el enfriamiento y el calentamiento de un sistema puro. Explique a qué se deben las diferencias observadas entre ambos regímenes y los aspectos ignorados en la simplificación idealizada mostrada en la Figura 8.9.



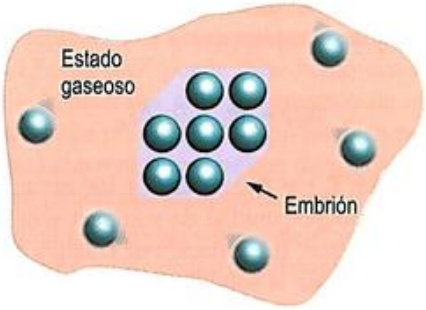


Figura 8.15. Nucleación de una fase sólida cristalina en el seno de un gas.

8.7.3. Nucleación homogénea a partir de vapor

Las moléculas o átomos que forman un gas se encuentran en continuo y errático movimiento, independientemente las unas de las otras. La temperatura del gas, precisamente, depende de la rapidez con la que se mueven sus partículas. Es fácil entender cómo los átomos de la superficie de un sólido cristalino, si son suficientemente energéticos, logran escapar y pasar al estado gaseoso (este es, en esencia, el proceso que denominamos **sublimación**). Tal como sucedía en el proceso de cristalización, el proceso inverso al de sublimación, conocido como **sublimación regresiva**, ya no es tan fácil de comprender si el sólido formado es cristalino. Y, sin embargo, las ideas que anteriormente se han expuesto para explicar la nucleación de una fase sólida a partir de un líquido siguen siendo aplicables para la transformación de fase *vapor → sólido* (Figura 8.15).

Ha de tenerse en cuenta, no obstante, que los valores de Δg y γ_{SV} serán considerablemente mayores. En efecto, el paso de vapor a sólido implica una reducción más grande de energía libre porque la fase gaseosa posee una entropía mayor que la fase líquida. Del mismo modo, la energía libre superficial γ_{SV} es mayor que la γ_{SL} dado que la transición en la frontera sólido-vapor es mucho más abrupta que la transición sólido-líquido.

8.7.4. Nucleación homogénea a partir de sólido

En el caso de que una fase sólida, S_2, nuclee a partir de otra fase sólida, S_1 (Figura 8.16), la situación es algo más complicada: la transformación de fase puede llevar asociado un cambio de volumen que introduciría tensiones mecánicas internas que aumentarían la energía libre.

Esta nueva contribución debe ser tenida en cuenta en el cómputo de la variación de energía libre que se produce con la formación de un embrión. Si Δg_{def} es la variación de energía libre por unidad de volumen solidificado asociada a la deformación elástica que crea la nueva fase, la Expresión (8.1) debería reescribirse como:

$$\Delta G = (\tfrac{4}{3}\pi r^3)\Delta g + (\tfrac{4}{3}\pi r^3)\Delta g_{def} + (4\pi r^2)\gamma_{S_1S_2} \qquad (8.11)$$

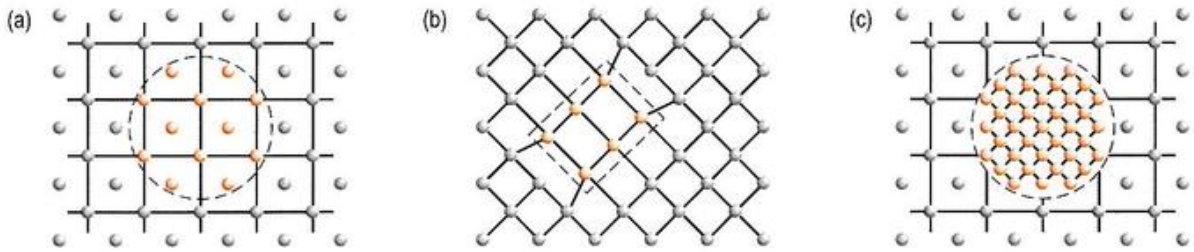


Figura 8.16. Tres posibles ejemplos de nucleación de una fase sólida S_2 en el seno de otra fase sólida S_1 (los dibujos podrían representar la transformación alotrópica de un determinado elemento). (a) Disposición coherente, (b) semicoherente y (c) incoherente. La energía libre que introduce la deformación de la red cristalina es diferente en cada caso.

de donde, procediendo del mismo modo al seguido para obtener las ecuaciones de las Expresiones (8.4) y (8.5), se obtendría ahora:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{S_1S_2}}{(\Delta g + \Delta g_{def})} \qquad (8.12a)$$

y:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3_{S_1S_2}}{3(\Delta g + \Delta g_{def})^2} \qquad (8.12b)$$

El nuevo término Δg_{def} es siempre positivo, independientemente de que la deformación introducida sea de tracción o compresión. Tal como sucede con la deformación de un muelle, este almacenará energía potencial elástica, ya sea alargado o comprimido, porque la energía no depende de la deformación, sino de su cuadrado: magnitud que siempre es positiva (véase el Ejercicio resuelto 8.3). Así pues, como Δg_{def} tiene signo positivo, la suma $(\Delta g + \Delta g_{def})$ será menor, en valor absoluto, que $|\Delta g|$. Esto, unido al hecho de que la energía superficial $\gamma_{S_1S_2}$ es solo algo menor que la γ_{SL}, conduce a que ΔG^* y r^* tomarán valores *mayores* que los típicos de la nucleación líquido-sólido. Esta mayor exigencia tiene una consecuencia muy clara: el proceso de nucleación en estado sólido será considerablemente más lento. Las transformaciones alotrópicas de un elemento pertenecen a este tipo.

Ejercicio resuelto 8.3

Se ha encontrado que, para una transformación alotrópica en la que las redes cristalinas del sólido original (α) y del final (β) son muy diferentes, la energía elástica por unidad de volumen asociada a la formación de embriones viene dada por:

$$\Delta g_{def} = \tfrac{2}{3} G \left(1 - x_\alpha / x_\beta\right)^2$$

donde G es una constante elástica del material denominada *módulo de rigidez*, y x_α y x_β son las concentraciones atómicas en ambas estructuras. Con esta información:

a) Estime el valor de este exceso de energía para la transformación alotrópica del titanio.

b) Calcule el grado de subenfriamiento necesario para que el valor de la energía libre por unidad de volumen de la transformación se iguale, en magnitud, al valor antes calculado.

Datos: El Ti_α es HC y el Ti_β es CCI. G = 45.6 GPa, calor latente de transformación = 91.8 kJ/kg, T_{transf} = 885 °C y densidades: δ_α = 4.51 g/cm³ y δ_β = 4.35 g/cm³.

8.8. Nucleación heterogénea

La nucleación homogénea rara vez tiene lugar. Generalmente, los procesos de nucleación son catalizados (favorecidos) por las heterogeneidades presentes en el sistema. Se dice entonces que la nucleación es **heterogénea**. La mayoría de las transformaciones de fase en estado sólido transcurren de este modo. Tanto los límites de grano, como las partículas de impurezas no solubles y demás defectos presentes en un cristal constituyen lugares preferentes para la nucleación, por lo que reciben el nombre genérico de **agentes nucleantes**. En un líquido real, tanto el recipiente que lo contiene como las impurezas que existen en él son puntos privilegiados para que se inicie en ellos la nucleación. ¿A qué es debido este fenómeno? Si en la nucleación homogénea a partir de líquido la creación de un embrión implicaba la aparición de una nueva interficie sólido-líquido, en la nucleación heterogénea, parte de esta interficie es reemplazada por una interficie sólido-nucleante, al tiempo que se elimina otra nucleante-líquido. La operación en su conjunto resulta energéticamente ventajosa y esa es la clave del asunto. Un argumento similar puede esgrimirse para el caso de una transformación en estado sólido.

Teóricamente, la nucleación heterogénea es más difícil de analizar porque los aspectos geométricos no son tan simples y porque, a menudo, se desconocen las interacciones de los núcleos con los agentes nucleantes. No obstante, puede esbozarse una teoría basándose en la desarrollada para la nucleación homogénea, pero teniendo presente que ahora los núcleos no son esferas, sino casquetes esféricos apoyados sobre la superficie del nucleante (Figura 8.17). Esta nueva disposición obliga a considerar las energías superficiales γ_{NL} y γ_{NS} entre el agente nucleante y las fases líquida y sólida, respectivamente. Las tensiones superficiales asociadas a estas energías, junto con la asociada a γ_{SL}, aparecen representadas como vectores en la Figura 8.17.

La situación descrita esquemáticamente en la Figura 8.17 solo es posible si tanto el líquido como el sólido son capaces de extenderse sobre la superficie del nucleante; algo que no siempre es posible. El ángulo θ que forman las tensiones $\vec{\gamma}_{SL}$ y $\vec{\gamma}_{NS}$ se denomina **ángulo de contacto (o de mojado)**[6]. Si θ toma un valor de 180° (Figura 8.17b), eso significa que no hay en absoluto contacto (el contacto es puntual), todo lo contrario de la situación con $\theta = 0°$, en cuyo caso el contacto es total (Figura 8.17c). Para que la situación esquematizada en la Figura 8.17a sea estable, debe producirse un equilibrio vec-

[6] Este último nombre proviene, lógicamente, del caso de los líquidos cuando se extienden sobre un sólido u otro líquido. No obstante, es bastante frecuente extender su uso al caso de sólidos y hablar en términos de si «un sólido *moja* o *no moja* a otro»; expresiones que pueden resultar, la primera vez que se escuchan, verdaderamente extrañas.

© Ediciones Paraninfo

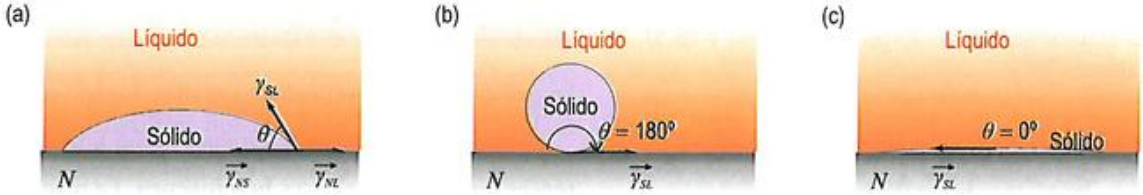


Figura 8.17. (a) Embrión que está creciendo por nucleación heterogénea en forma de casquete esférico adosado a la superficie de un agente nucleante. (b) Si el nuevo sólido no es capaz de extenderse por la superficie, entonces adoptará forma esférica y la nucleación en nada diferirá de la homogénea (el llamado *ángulo de contacto* será de 180°). (c) Si el contacto, por el contrario, es perfecto, entonces el sólido se extenderá todo lo posible sobre la superficie del agente nucleante y el casquete se convertirá prácticamente en un disco.

torial entre las diferentes tensiones, esto es, $\vec{\gamma}_{NS} + \vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{NL} = \vec{0}$. Así pues, las componentes horizontales deberían cumplir:

$$\gamma_{NS} + \gamma_{SL}\cos\theta = \gamma_{NL} \tag{8.13}$$

expresión que es conocida con el nombre de **ecuación de Young-Dupré**[7]. Es en esta expresión donde reside la clave para entender la ventaja del proceso heterogéneo frente al homogéneo porque, de la Expresión (8.13), se desprende que $\cos\theta = (\gamma_{NL} - \gamma_{NS})/\gamma_{SL}$ y como $|\cos\theta| \leq 1$, entonces $|\gamma_{NL} - \gamma_{NS}| \leq \gamma_{SL}$, y como, en general, $\gamma_{NS} < \gamma_{NL}$, entonces $\gamma_{NL} - \gamma_{NS} \leq \gamma_{SL}$, y multiplicando por A_b, el área de la base del casquete, obtenemos que $A_b\,\gamma_{NL} - A_b\,\gamma_{NS} \leq A_b\,\gamma_{SL}$. Esta última expresión nos brinda una clarificadora interpretación: la energía necesaria para crear la interficie *NL* menos la energía requerida para crear la interficie *NS* (que reemplaza a la anterior) resulta ser menor que la energía que se requeriría para crear una interficie *SL* de área equivalente. De ello se desprende una importante conclusión: *la base del casquete resulta rentable, energéticamente hablando.*

De forma análoga al modo en el que se procedió con la nucleación homogénea, pueden obtenerse las siguientes expresiones (vea la Nota 8.1) para el proceso heterogéneo:

$$r^{\bullet}_{HET} = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta g} \tag{8.14}$$

$$\Delta G^{\bullet}_{HET} = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta g)^2}\Phi(\theta) \tag{8.15}$$

donde $\Phi(\theta)$ es una función del ángulo θ (esto es, de la forma del embrión) que puede tomar valores comprendidos entre 0 y 1, correspondientes a los valores de $\theta = 0°$ y $\theta = 180°$, respectivamente. En la mencionada Nota 8.1, se demuestra que $\Phi(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$.

De la Expresión (8.14), se deduce que el radio crítico en los procesos homogéneo y heterogéneo resulta ser el mismo. Así pues:

$$r^{\bullet}_{HET} = r^{\bullet}_{HOM} \tag{8.16}$$

Sin embargo, la barrera energética, representada por $\Delta G^{\bullet}$, es menor para el proceso heterogéneo puesto que $\Phi(\theta) \leq 1$. Por tanto:

$$\Delta G^{\bullet}_{HET} \leq \Delta G^{\bullet}_{HOM} \tag{8.17}$$

La igualdad en la ecuación anterior se cumple solo en el caso extremo de $\theta = 180°$, en el que, como ya se ha visto, no existía mojado, lo que significa que el agente nucleante no está actuando como tal, y la nucleación, a todos los efectos, es homogénea.

La gráfica de la Figura 8.18 compara la dependencia con el radio de la variación de la energía libre asociada a la formación de un embrión para los procesos homogéneo y heterogéneo.

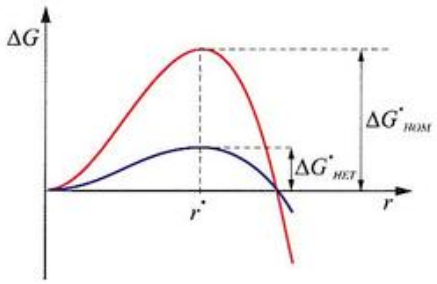


Figura 8.18. Dependencia con el radio de la energía libre de formación de un embrión por las vías homogénea y heterogénea.

Como se ve, aun cuando el valor del radio crítico es el mismo, la barrera energética es menor para el proceso he-

[7] Aunque aparece a menudo así referenciada, esta relación fue sugerida por primera vez por Young en 1805 y, posteriormente, reobtenida por Laplace en 1806, por Gauss en 1830 y por Dupré en 1869. Aunque extraordinariamente útil, la relación ignora por completo qué sucede con la componente vertical de $\vec{\gamma}_{SL}$; dicha componente (γ_{SL} sen θ) debe ser contrarrestada por la fuerza de resistencia elástica que proporcionan los enlaces que mantienen unidos los átomos del agente nucleante.

terogéneo. Esta relajación en las exigencias energéticas es la responsable de que el mecanismo de nucleación heterogénea sea el dominante a temperaturas próximas a T_F.

8.9. Crecimiento

Para un determinado embrión, la etapa de crecimiento comienza una vez que este ha superado su radio crítico y se ha hecho estable. La fuerza promotora de esta etapa es la reducción de energía libre que lleva aparejada el aumento de radio. Aun cuando algunos núcleos estén creciendo, otros pueden estar iniciando su formación: los procesos de nucleación y crecimiento transcurren simultáneamente, aunque siempre uno de ellos será el dominante. Obviamente, a medida que los embriones crecen de tamaño, cada vez es menor la fracción de volumen que queda sin transformar. Por tanto, como el proceso de nucleación solo puede acontecer en las regiones no transformadas, cada vez estará más mermado y el proceso dominante será el de crecimiento.

La etapa de crecimiento es una etapa bastante compleja y, a menudo, el crecimiento de los núcleos no se lleva a cabo de manera regular y uniforme. La naturaleza del crecimiento dependerá del modo en el que se extrae calor al sistema. Para que un núcleo crezca, la interficie sólido-líquido debe avanzar hacia la zona líquida y para ello debe evacuarse el exceso de energía que almacena el líquido en forma de calor latente. El problema es quién absorbe ese exceso de energía.

Cuando el ritmo con el que aparecen nuevos núcleos es muy alto, la temperatura del líquido en las proximidades del núcleo es siempre mayor que la de este y superior a T_F (Figura 8.19). En estas condiciones, si el núcleo está en el seno del líquido, su crecimiento implica un sobrecalentamiento del líquido del entorno inmediato, que es el que absorbe el calor latente correspondiente. (En términos microscópicos, esto significa que la energía media de los átomos del líquido del entorno aumenta). Dado que todo el líquido circundante a cada núcleo posee una distribución térmica similar, el crecimiento será igualmente probable en todas las direcciones, por lo que el núcleo crecerá de modo regular, aunque el proceso será extraordinariamente lento ya que, al tener el líquido $T > T_F$, la agitación térmica de los átomos del líquido será demasiada alta para que puedan disponerse de forma ordenada. Sin embargo, si el núcleo se formó heterogéneamente sobre las paredes del recipiente contenedor, el calor latente puede ser absorbido por dichas paredes y entonces el proceso de crecimiento se verá acelerado. Incluso así, todos los núcleos formados sobre las

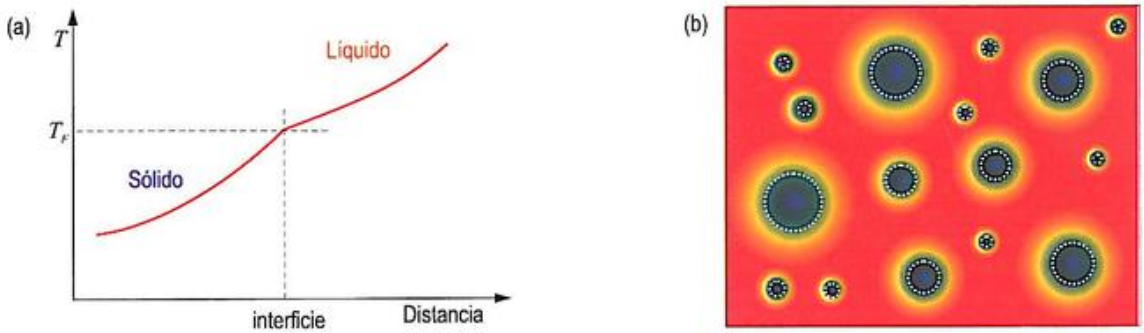


Figura 8.19. Crecimiento regular de los núcleos. (a) Esta modalidad de crecimiento es posible cuando toda la masa de líquido se halla a temperatura superior a T_F. (b) Distribución térmica originada durante el crecimiento regular de diversos núcleos en el seno de un líquido (el color rojo representa la temperatura más alta, y el azul la más baja).

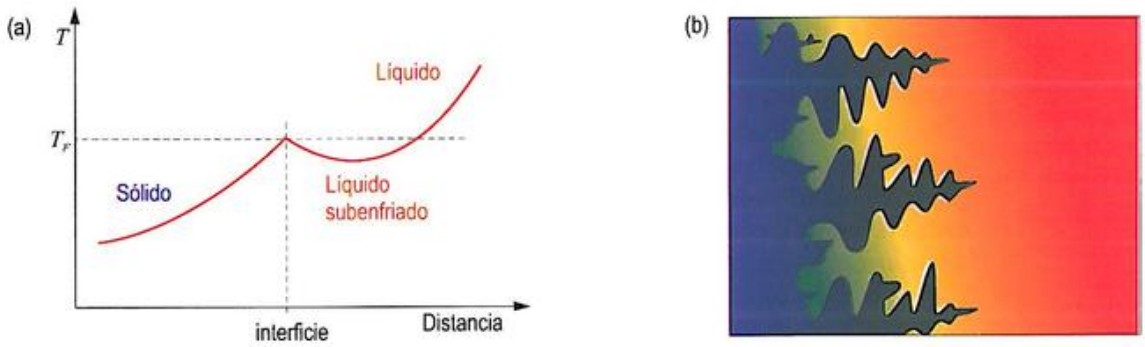


Figura 8.20. Crecimiento irregular (dendrítico) de los núcleos. (a) Esta modalidad de crecimiento es posible cuando la masa de líquido en el entorno de los núcleos se halla a temperatura inferior a T_F, es decir, se halla subenfriado. (b) Distribución térmica originada durante el crecimiento dendrítico en el seno de un líquido.

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Universidad de Sevilla

paredes crecerán de modo muy uniforme, como si se tratara de un frente único, dado que su ritmo de crecimiento dependerá, para todos por igual, de la velocidad de evacuación de calor del sólido ya formado y de las paredes del contenedor.

Una diferencia muy notable se produce cuando el ritmo de nucleación es bajo, porque entonces el líquido se subenfría antes de que se forme el sólido (Figura 8.20). (Como el número de embriones formados es escaso, la cantidad de calor de solidificación cedido al líquido será pequeña, por lo que zonas de este pueden alcanzar temperaturas por debajo de T_F, sin solidificar[8]).

Bajo las condiciones descritas, los núcleos no crecen de forma regular, sino que dan lugar a unas estructuras muy características denominadas **dendritas** (del término griego *dendron*, que significa «árbol»). La Figura 8.21 ilustra esquemáticamente la forma de una dendrita.

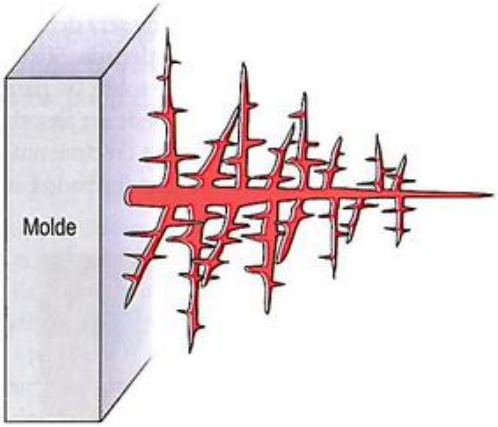


Figura 8.21. Núcleo formado sobre las paredes del molde que se desarrolla en condiciones de crecimiento dendrítico. La dendrita representada muestra incluso brazos terciarios.

La formación de estas estructuras se debe a que el líquido subenfriado puede absorber parte del calor latente liberado durante la solidificación (Figura 8.20a). El resultado es un crecimiento desaforado a lo largo de ciertas direcciones, que da lugar a los denominados **brazos primarios** de las dendritas. En la Figura 8.20b, se observa cómo la dirección de crecimiento de los brazos principales de las dendritas coincide con la de mayor gradiente térmico (en la situación representada, a la izquierda se encontraría la pared del molde, y hacia la derecha, el centro del recipiente). Además, de los brazos primarios de las dendritas, pueden crecer **brazos secundarios** y **terciarios**, porque así se hace más eficiente la evacuación del calor latente. El crecimiento dendrítico continúa hasta que el líquido subenfriado alcanza la temperatura T_F. (La Nota 8.2 contiene información adicional sobre este punto).

Las direcciones de crecimiento no solo están condicionadas por la dirección del gradiente térmico, sino que también dependen del tipo de estructura cristalina. En las estructuras CCI y CCC, por ejemplo, las caras de la celdilla cúbica son planos de crecimiento preferente: las dendritas crecen en la dirección de las aristas del cubo.

En cualquiera de los casos descritos, la etapa de crecimiento concluye cuando la transformación se ha completado. Sin embargo, el crecimiento de un grano en particular podría haber concluido mucho antes porque el crecimiento de sus vecinos imposibilitaba el suyo propio. Incluso en estas condiciones, un grano todavía puede crecer, pero debe hacerlo a costa de que otro vecino más pequeño disminuya o desaparezca, esto es, unos granos crecen a expensas de otros y siempre en el sentido de que los granos grandes «se comen» a los pequeños. Semejante «canibalismo», cuya fuerza promotora es la reducción de energía libre que se consigue disminuyendo el área de los límites de grano, ha venido en llamarse **engrosamiento de grano**[9]. Este fenómeno, si bien

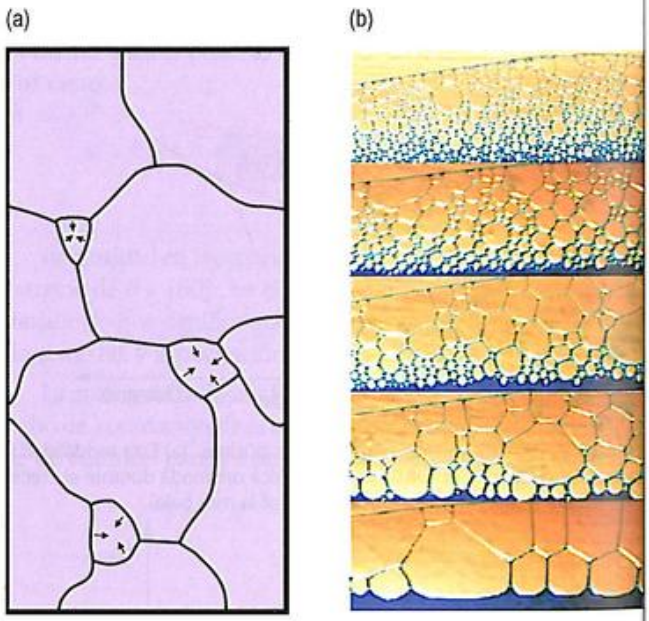


Figura 8.22. Fenómeno de engrosamiento de grano. (a) Esquema que muestra cómo los granos grandes aumentan de tamaño a expensas de los más pequeños. (b) Analogía observada con ayuda de pompas en una solución jabonosa para diferentes instantes de tiempo. Pese a las diferencias evidentes, la fuerza promotora es de la misma naturaleza en ambas situaciones.

[8] Es difícil alcanzar a entender cómo es posible que determinadas regiones de un líquido que está siendo enfriado puedan subenfriarse localmente. Evidentemente, son necesarias consideraciones cinéticas para entenderlo, pero también es necesario conocer la geometría y naturaleza del recipiente o molde que contiene al líquido que solidifica.

[9] Otros autores lo denominan *crecimiento de grano*. Preferimos reservar este término para el aumento del tamaño de los granos cuando aún queda fase sin transformar. El término inglés utilizado para este concepto es el de *coarsening*, que deriva de *coarse*, que puede traducirse como «basto, grueso». Para la etapa de crecimiento, en inglés, se emplea el término *growth*.

tiene gran trascendencia, no es, propiamente, otra etapa de la transformación de fase. La Figura 8.22 da fe de que este curioso fenómeno también puede observarse en las pompas de jabón formadas en una solución jabonosa.

8.10. Cinética de una transformación de fase

Hasta ahora, nos hemos preocupado casi exclusivamente de los aspectos termodinámicos. Es el momento de abordar los aspectos cinéticos.

8.10.1. Velocidad de nucleación

Podemos empezar preguntándonos: ¿con qué ritmo se originan los núcleos?, es decir, ¿cuántos nuevos núcleos aparecen por unidad de tiempo en un determinado volumen? Es a esto a lo que denominaremos **velocidad de nucleación**. Por las consideraciones anteriores, resulta obvio que dicho ritmo debe depender de la temperatura o, más concretamente, del grado de subenfriamiento. Puede encontrarse la expresión formal de esta dependencia; basta tener presente que un embrión se convierte en núcleo cuando supera *dos* requisitos: tener un radio superior a r^* y una energía mayor que ΔG^*.

Supongamos que, a una temperatura T dada, la concentración de átomos en el líquido es n_0. Obviamente, la concentración de embriones presentes en la masa de líquido será mucho menor. Si la energía necesaria para crear un embrión de radio r es ΔG, entonces, según Boltzmann (Nota 8.3), el número de embriones con radio r vendrá dado por:

$$n_r = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \tag{8.18}$$

De esta forma, la concentración de embriones críticos, esto es, de aquellos con una energía libre igual a la crítica, ΔG^*, se calcularía como:

$$n^* = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \tag{8.19}$$

A primera vista, esta expresión puede parecer la típica de cualquier proceso activado térmicamente. Sin embargo, en este caso, el factor exponencial decrece con la temperatura, de manera contraria a la habitual[10], como se aprecia en la gráfica de la Figura 8.23a. Esto es debido a que ΔG^*, en el numerador del argumento de la exponencial, no es constante, sino que varía con T, como describe la Expresión (8.10). El resultado es que la exponencial aumenta cuando T disminuye alejándose de T_F, alcanza un máximo a $T = \frac{1}{3}T_F$ y luego decrece (Nota 8.4). Pero este máximo resulta demasiado lejano si se compara con los grados de subenfriamiento típicos, por lo que, para nuestros propósitos, n^* siempre aumenta al alejarnos de T_F.

El requisito energético anterior no es suficiente: para alcanzar el estatus de núcleo, los embriones críticos deben aumentar su radio. Esto impone otra importante restricción al número de núcleos presentes porque ¿cómo puede crecer un embrión? Obviamente, reclutando átomos de su entorno inmediato. La probabilidad de que un átomo acabe incorporado depende, lógicamente, del número de candidatos que rodea al embrión (n_s), pero también, y de forma decisiva, de la frecuencia con la que dichos candidatos intentan atracar en la partícula sólida. Esta frecuencia guarda estrecha relación con el mecanismo que permite el transporte difusivo de átomos. Como todo proceso difusivo, para llevarse a cabo, requerirá la superación de una determinada barrera de energía, que denotaremos por Q_d. Si llamamos υ a la frecuencia de colisión de los átomos del líquido con el embrión, podemos decir que dicha frecuencia dependerá de la temperatura como:

$$\upsilon = \upsilon_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{k_B T}\right) \tag{8.20}$$

Como Q_d puede considerarse independiente de T, en este caso, el factor exponencial crecerá monótonamente con el aumento de T, como se muestra en la Figura 8.23b.

Así pues, el ritmo de nucleación en una transformación, v_N, estará determinado por la concentración de embriones críticos y por el ritmo con el que estos son activados mediante la adición de átomos a su superficie. Matemáticamente:

$$v_N = n^* \cdot n_s \cdot \upsilon = n_0 n_s \upsilon_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_d + \Delta G^*}{k_B T}\right) \tag{8.21}$$

(compruebe que las unidades resultantes de v_N son $[m^{-3} \cdot s^{-1}]$, como cabía esperar de la definición que hemos barajado).

La velocidad de nucleación se representa esquemáticamente en la Figura 8.23c. Como se ve, las tendencias antagónicas de n^* y υ se traducen en la existencia de un máximo en la curva v_N frente a T.

La forma de esta curva permite distinguir claramente tres regiones, señaladas como *I*, *II* y *III* en la Figura 8.24. En la región denotada por *I*, la temperatura es inferior, pero próxima a T_F, y se cumple que $\Delta G^* \gg Q_d$. Teniendo en cuenta que $\exp(-(Q_d+\Delta G^*)/(k_B T)) = \exp(-Q_d/(k_B T)) \cdot \exp(-\Delta G^*/(k_B T))$, concluimos que, si ΔG^* toma valores positivos y muy gran-

[10] Piense, por ejemplo, en el caso de la difusión.

© Ediciones Paraninfo

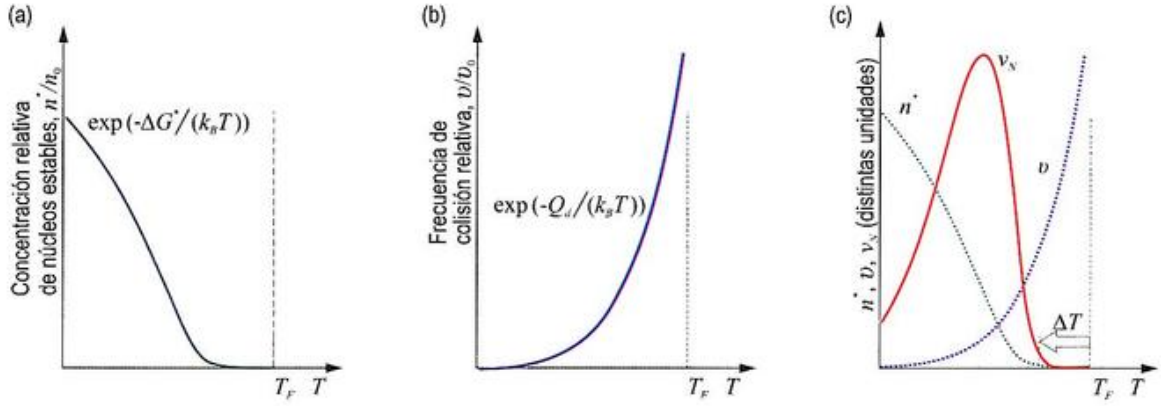


Figura 8.23. Comportamiento frente a temperatura de: (a) la concentración relativa de embriones estables (ΔG^* no es constante), (b) la frecuencia de colisión relativa (Q_d se supone constante) y (c) la velocidad de nucleación, resultado del producto de las tendencias anteriores (la curva presenta un máximo).

des, entonces $\exp(-\Delta G^*/(k_B T))$ tenderá a cero y, con ello, también v_N tenderá a anularse. Así pues, en la región designada como *I*, el ritmo de nucleación será muy poco significativo. En la región *II*, sucede que $\Delta G^* > Q_d$ (no mucho mayor), por lo que el término $\exp(-\Delta G^*/(k_B T))$ domina al $\exp(-Q_d/(k_B T))$ y la velocidad de nucleación mostrará una tendencia creciente a medida que nos alejamos de T_F. Si la temperatura sigue decayendo, sucederá que $\Delta G^* < Q_d$ (entramos en la región denotada por *III*) y entonces la situación estará invertida: $\exp(-Q_d/(k_B T))$ dominará sobre $\exp(-\Delta G^*/(k_B T))$ y el resultado será una velocidad de nucleación decreciente. Puede entenderse entonces que una gran disminución de la temperatura reduce tanto la movilidad atómica, y con ello el ritmo de difusión, que el proceso de nucleación resulta entorpecido.

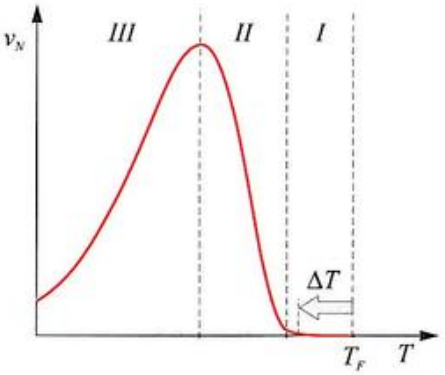


Figura 8.24. Comportamiento de la velocidad de nucleación con la temperatura en el que pueden distinguirse tres zonas claramente. Para la región *I*, $\Delta G^* \gg Q_d$; para la región *II*, $\Delta G^* > Q_d$, y, para la región *III*, $\Delta G^* < Q_d$.

La Figura 8.25 ilustra cómo las formas de las curvas que representan los ritmos de nucleación frente a la temperatura son similares para los dos tipos de nucleación (homogénea y heterogénea), salvo por el hecho de que la correspondiente al proceso heterogéneo se halla desplazada hacia la temperatura T_F, es decir, hacia temperaturaas más altas. Este desplazamiento hace que el ritmo de nucleación en los procesos heterogéneos alcance valores superiores a los característicos del proceso homogéneo a temperaturas próximas a T_F. Dicho de otro modo, para llevarse a cabo, la nucleación heterogénea requiere grados de subenfriamiento menores que la homogénea.

Ejercicio resuelto 8.4

Para el cobre puro a su temperatura de fusión:

a) Determine cuál será la energía libre de Gibbs asociada con la formación de embriones esféricos de radios 5, 7 y 10 Å.

b) Indique cuál será la concentración de dichos embriones a la misma temperatura.

c) Calcule cuál será la concentración de embriones críticos.

d) Si la muestra se subenfría a 236 K, establezca cuáles serán ahora las energías libres necesarias para crear embriones de radios 5, 7 y 10 Å.

e) Calcule la concentración de embriones críticos para la nueva temperatura.

Datos: M(Cu) = 63.54 g/mol, T_F = 1083 °C, γ_{SL} = 1.4·10^{-5} J/cm^2, calor latente molar de solidificación = -13.06 kJ/mol y k_B = 1.38·10^{-23} J/K. Suponga que las densidades del líquido y del sólido son iguales y valen 8.90 g/cm^3.

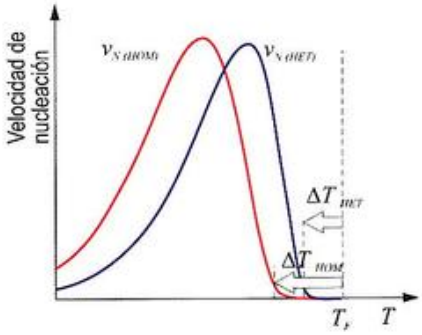


Figura 8.25. Dependencia térmica de la velocidad de nucleación en las modalidades homogénea y heterogénea. Como se ve, el proceso heterogéneo requiere subenfriamientos menores.

Ejercicio resuelto 8.5

Un metal en estado vapor (*V*) está depositándose originando un sólido (*S*) sobre la superficie de otro material (*N*). Este sólido (*S*) crece adoptando forma de casquetes esféricos con un ángulo de contacto de 90°.

a) Calcule la relación entre las energías interficiales γ_{NS} y γ_{NV}.

b) Compare el valor de la energía libre de Gibbs crítica en esta situación frente al que regiría en condiciones de nucleación homogénea.

8.10.2. Velocidad de crecimiento

Limitándonos al crecimiento uniforme (no dendrítico), podemos definir la **velocidad de crecimiento**, v_C, como el ritmo promedio con el que varía el radio de los núcleos, es decir, $v_C = dr/dt$. Obviamente, para que un núcleo pueda aumentar su radio, ha de captar átomos de su entorno. En el caso de la transformación $L \rightarrow S$, para que un átomo del medio líquido pueda incorporarse a un núcleo, debe difundirse por el medio líquido y alcanzar la frontera líquido-núcleo (en situaciones más complejas, deberá atravesarla e incluso difundirse a través del propio núcleo). En consecuencia, el ritmo de crecimiento de los núcleos estará controlado por el ritmo de difusión y, por tanto, tendrá su misma dependencia térmica, es decir:

$$v_C = v_{C0} \exp\left(-\frac{Q_d}{k_B T}\right) \qquad (8.22)$$

donde Q_d es la energía de activación de la difusión de la etapa con barrera energética más alta (las etapas son el paso a través del líquido, a través de la interficie líquido-sólido y a través del sólido) y v_{C0}, un factor preexponencial, ambos independientes de T. En la Figura 8.26 se representa v_C frente a la temperatura[11].

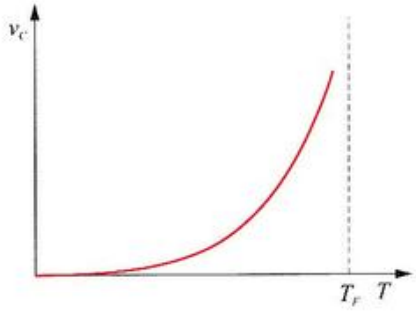


Figura 8.26. Crecimiento exponencial de la velocidad de crecimiento con la temperatura.

8.10.3. Velocidad de transformación global

Aun cuando se haya considerado la existencia de diferentes etapas, cada una de ellas con su ritmo propio e independiente, nada impide hablar de la **velocidad** o **ritmo global** con el que se llevará a cabo la transformación en su conjunto. Ahora bien, ¿cómo definir ese ritmo global? ¿tal vez como el producto de las velocidades de nucleación y crecimiento? Un análisis dimensional puede servirnos de guía. Empecemos indicando que, aunque se ha denominado como *velocidad* tanto a v_N como a v_C, ambas magnitudes no tienen las mismas dimensiones. De acuerdo con la definición de v_N dada en el Apartado 8.10.1, esta magnitud tendrá dimensiones de $[m^{-3} \cdot s^{-1}]$, en tanto que v_C, según la definición que de ella dimos en el Apartado 8.10.2, se expresará en $[m \cdot s^{-1}]$. Es obvio, pues, que la definición de v_G no puede consistir en el mero producto de las velocidades de nucleación y crecimiento, pues las dimensiones que con ello se obtendrían no serían propias de un ritmo de cambio, que al menos debería contener $[s^{-1}]$. Una definición coherente podría consistir en el producto de v_N y $(v_C)^3$, esto es, $v_N \cdot (v_C)^3$, y todo ello elevado al exponente ¼, para garantizar que las dimensiones finales sean las esperadas. Así pues, definiremos la velocidad global como:

$$v_G = \left(v_N \cdot (v_C)^3\right)^{\frac{1}{4}} = (v_N)^{\frac{1}{4}} \cdot (v_C)^{\frac{3}{4}} \qquad (8.23)$$

[11] Como ya se analizó detalladamente en la Nota 7.4, el comportamiento mostrado por la gráfica de la Figura 8.26 es solo el correspondiente al intervalo comprendido entre los 0 K y el valor $\frac{1}{2}(Q_d/k_B)$K. Aunque ya sin sentido físico, más allá de este último valor, la función seguiría creciendo, pero tendiendo asintóticamente al valor de 1.

© Ediciones Paraninfo

De este modo, las dimensiones de v_G son $[s^{-1}]$. Atendiendo a la definición dada en la Expresión (8.23), y en virtud de las Expresiones (8.14) y (8.22), podemos escribir:

$$v_G(T) = A \exp\left(-\frac{Q_d + \frac{1}{4}\Delta G^*}{k_B T}\right) \qquad (8.24)$$

Como se muestra en la Figura 8.27, la forma general de esta curva es similar a la que exhibe la velocidad de nucleación, pero con el máximo desplazado hacia temperaturas más próximas a T_F.

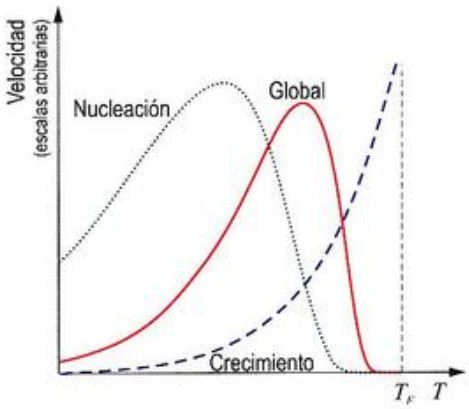


Figura 8.27. Comparativa de las velocidades de nucleación, crecimiento y global.

Las curvas de la Figura 8.27, aun cualitativas, aportan información muy útil, pues permiten predecir que a temperaturas menores de T_F, pero próximas a ella, se formarán pocos núcleos (v_N baja), aunque con un crecimiento muy rápido (v_C grande), por lo que la estructura final del material debería contener pocos granos, pero muy grandes (Figura 8.28a). Sin embargo, a temperaturas más alejadas de T_F, la velocidad de nucleación se habrá hecho más intensa, pero, como la de crecimiento ha disminuido, la transformación producirá una estructura de grano fino, es decir, de muchos núcleos con tamaño muy pequeño (Figura 8.28b).

Hasta aquí se ha analizado cómo influye la temperatura en los ritmos de nucleación y crecimiento y, por ende, en el ritmo global de la transformación de fase. La pregunta clave ahora es la siguiente: si definimos la **fracción volumétrica de fase transformada**, x, como el cociente entre el volumen de fase transformada y el volumen total del sistema, ¿cómo evolucionará x, esto es, cuál será la función $x = x(t)$?

A primera vista, el problema puede parecer más sencillo de lo que en realidad es. Quizá contribuya a esa falsa impresión el hecho de que, si el proceso es isotermo, como en el caso de la cristalización $L \rightarrow S$, las velocidades de nucleación y crecimiento son constantes. Sin embargo, tres razones concurren y complican el abordaje teórico: en primer lugar, que no todos los núcleos se crean a la vez; en segundo lugar, que estos solo pueden aparecer en las regiones no transformadas aún, y, en tercer lugar, que, cuando los núcleos llegan a ser muy numerosos, estos compiten entre sí para crecer, lo

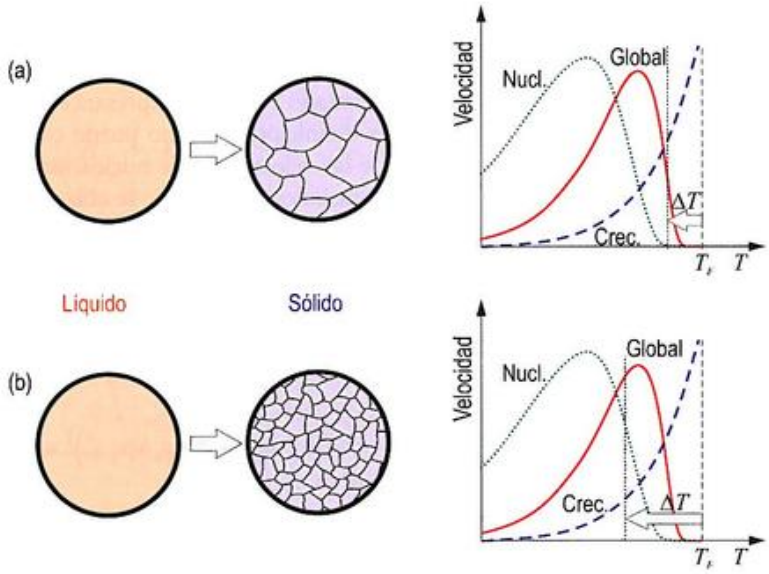


Figura 8.28. La microestructura final del sólido obtenido tras la solidificación depende del grado de subenfriamiento con el que se ha llevado a cabo la solidificación. (a) Un grado de subenfriamiento muy pequeño no favorece la nucleación, por lo que la microestructura final contará con muy pocos granos y de gran tamaño; por el contrario, (b) un grado de subenfriamiento algo mayor estimula el proceso de nucleación, lo que conducirá a una microestructura final de muchos granos de pequeño tamaño.

que se traduce en una ralentización general de la que ha de dar cuenta el modelo. Realmente, el asunto es espinoso y su solución, como demostraron Johnson, Mehl, Kolmogorov y Avrami, requiere de cierta dosis de ingenio (véase la Nota 8.3 para una demostración completa). La expresión a la que llegaron estos investigadores es conocida habitualmente como **ley JMKA** o también, y quizá con mayor frecuencia, como **ley de Avrami**.

8.10.4. La ley de Avrami

Teórica y experimentalmente, se ha concluido que, en aquellas transformaciones isotermas en las que una fase original se transforma en otra u otras distintas[12], la **fracción volumétrica de fase transformada** (esto es, el volumen de la nueva fase dividido entre el volumen total de la muestra) evoluciona con el tiempo siguiendo la ley:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-(ct)^n\right) \tag{8.25}$$

que es frecuentemente denominada, como hemos dicho, **ley de Avrami**[13]. La fracción volumétrica transformada, x, puede tomar valores comprendidos entre 0 y 1. Valores próximos a cero indicarían que la transformación apenas ha comenzado y valores próximos a la unidad señalarían que la transformación casi se ha completado. Para tiempos próximos a cero, sucede que la fracción transformada prácticamente se mantiene nula. El pequeño intervalo en el que esto se cumple es denominado **periodo** o **tiempo de incubación**, en alusión a que durante este, el proceso de nucleación es el dominante. A medida que avanza la transformación, el proceso de crecimiento va prevaleciendo y x crece acercándose asintóticamente al valor de 1.

En la Figura 8.29, se representa la fracción transformada x frente al tiempo, tal como la describe la ecuación de Avrami. La curva obtenida es del tipo denominado **sigmoidal**, por su forma característica que recuerda a la letra S.

El parámetro n en la Expresión (8.25) es independiente de la temperatura, pero depende de cuestiones tales como la

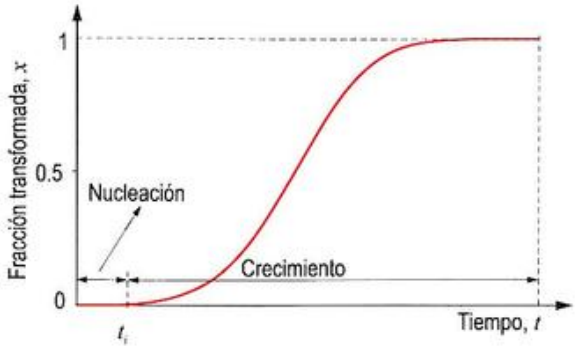


Figura 8.29. Evolución de la fracción volumétrica de fase transformada según predice la ley de Avrami. La curva mostrada es del tipo sigmoidal. Pueden distinguirse dos etapas claramente: una primera, donde domina el fenómeno de nucleación y que se extiende durante el intervalo de tiempo denominado *periodo de incubación* (0, t_i), y una segunda, en la que el proceso dominante es el de crecimiento, que se prolonga hasta el fin de la transformación.

forma geométrica de los núcleos de la fase transformada o de si el crecimiento está restringido a una o dos dimensiones y no a tres. En el caso ideal de núcleos perfectamente esféricos, puede deducirse que $n = 4$ (Nota 8.3), pero, dependiendo de las situaciones, n puede tomar valores comprendidos entre 1 y 6.

Además, el parámetro c de la Expresión (8.25), que tiene dimensiones de [s^{-1}], viene a ser una *frecuencia característica* del proceso. Como esta frecuencia aglutina los efectos combinados de los ritmos de nucleación y de crecimiento, debe ser, por tanto, proporcional a la velocidad con la que transcurre el proceso (Nota 8.5), esto es, a la velocidad global que se introdujo en el Apartado 8.10.3.

Así pues, de acuerdo con la Expresión (8.24):

$$c(T) = c_0 \exp\left(-\frac{Q_d + \frac{1}{4}\Delta G^*}{k_B T}\right) \tag{8.26}$$

Esta dependencia térmica tiene como consecuencia un desplazamiento de la curva hacia la izquierda o hacia la derecha dependiendo de la magnitud de grado del subenfriamiento, ΔT. Como se observa en la Figura 8.30, el aumento del ΔT no produce el mismo efecto si la temperatura del sistema se sitúa a la izquierda o a la derecha del máximo de la curva de la velocidad global, v_G vs. T (Figura 8.27).

Los valores de c y n pueden encontrarse a partir del análisis de datos experimentales. Para ello, resulta útil tomar logaritmos en la Expresión (8.25) y representar $\ln(-\ln(1-x))$ frente al $\ln(t)$ pues la curva resultante es una recta de pendiente n y ordenada en el origen igual a $n \cdot \ln c$ (Figura 8.31). La representación así obtenida suele denominarse **diagrama JMKA**. El Ejercicio resuelto 8.6 ilustra este procedimiento.

[12] Como se verá en el capítulo siguiente, se rigen por esta ley no solo las transformaciones del tipo $L \rightarrow S$ o del tipo $S_1 \rightarrow S_2$, sino también otras más complejas como $L \rightarrow S_1 + S_2$ o $S_1 \rightarrow S_2 + S_3$, pero con matices.

[13] Algunos autores escriben la ley como $x(t) = 1 - \exp(-at^n)$. Aunque matemáticamente esta versión es equivalente, hay una importante razón física para preferir la expresión dada en (8.25) y es que, en esta, las unidades de c son siempre [s^{-1}], en tanto que, en la expresión alternativa, las unidades de a han de variar con los diferentes valores de n, con objeto de garantizar que el argumento de la exponencial sea adimensional. La situación es crítica cuando n no es un entero, ¿qué unidades habría de tener a en ese caso?

© Ediciones Paraninfo

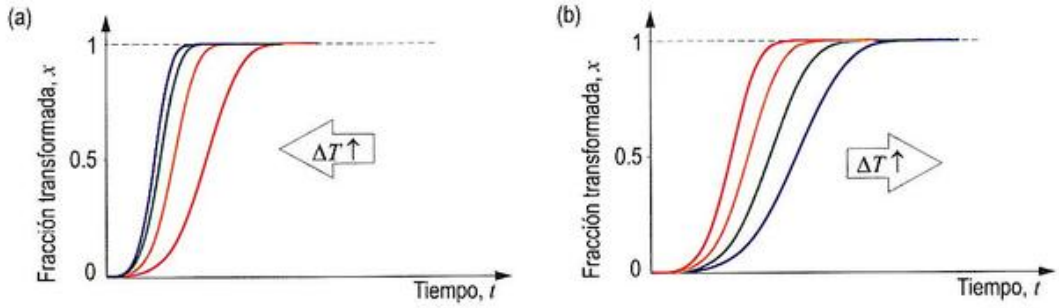


Figura 8.30. Influencia de la temperatura en las curvas de transformación dadas por la ley de Avrami. (a) Para temperaturas a la derecha del máximo de v_G, las curvas se desplazan a la izquierda a medida que aumenta el grado de subenfriamiento. (b) Para temperaturas a la izquierda del máximo de v_G, las curvas se desplazan a la derecha a medida que aumenta el grado de subenfriamiento. Los desplazamientos modifican tanto el tiempo de incubación como el tiempo total de transformación, amén de alterar la inclinación de las curvas.

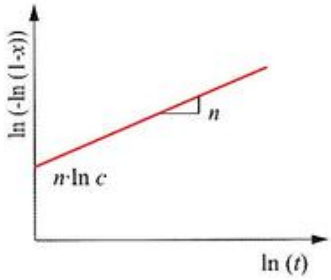


Figura 8.31. Diagrama JMKA.

Ejercicio resuelto 8.6

En una transformación que se rige por la ley de Avrami, se sabe que la fracción volumétrica transformada es del 0.010 % transcurridos 150 s y del 1.005 % al cabo de 1 500 s. Calcule los parámetros n y c de dicha ley.

8.10.5. Tiempos característicos

Para describir la curva dada por la ecuación de Avrami, pueden definirse dos tiempos característicos: el primero, que designaremos por t_i, se refiere a la duración del periodo que hemos llamado *de incubación*; el segundo, que llamaremos t_f, se refiere a la duración completa de la transformación.

Desgraciadamente, ni para el primero ni para el segundo es posible dar una definición matemática que no sea arbitraria en algún sentido. Para el tiempo de incubación, la definición más aceptada es esta: t_i es el tiempo para el cual la fracción transformada es del 0.1 %, esto es, $x(t_i) = 0.001$. La definición de t_f tampoco está libre de controversia. De acuerdo con la Expresión (8.25), matemáticamente se requeriría un tiempo infinito para que la transformación se completara, esto es, para que $x = 1$. Así pues, imponer esta última cláusula no sirve. Una posible solución (adoptada por muchos autores) puede consistir en definir el tiempo de transformación como el requerido para que $x = 0.99$. Pero, quizá, la alternativa más secundada es aquella según la cual t_f se define como dos veces el tiempo necesario para que la transformación se encuentre a la mitad de su completitud; es decir, el doble del **tiempo de semitransformación**, al que designaremos por $t_{1/2}$, siendo $t_{1/2}$ tal que $x(t_{1/2}) = 0.5$. Una sencilla manipulación de la Expresión (8.25) nos lleva a que:

$$t_{1/2} = \frac{(\ln 2)^{1/n}}{c} \tag{8.27}$$

por lo que, el **tiempo de transformación total**, que designaremos por t_f y definimos como $t_f = 2t_{1/2}$, vendrá dado por:

$$t_f = \frac{2(\ln 2)^{1/n}}{c} \tag{8.28}$$

8.10.6. Diagramas TTT

Los resultados de muchas curvas de transformación isoterma del tipo Avrami, como la mostrada en la Figura 8.29, para diferentes temperaturas, pueden compilarse gráficamente en un **diagrama de tiempo-temperatura-transformación** o **diagrama TTT**[14], como el mostrado en la Figura 8.32.

Cada una de las curvas representadas permite conocer qué temperatura y qué tiempo son requeridos para lograr un determinado grado de completitud de la transformación. Típicamente, el gráfico contiene al menos tres curvas: la de la izquierda representa el tiempo requerido a una temperatura determinada para el *inicio de la transformación* y la de la de-

[14] TTT, también en inglés, de *Time-Temperature-Transformation*.

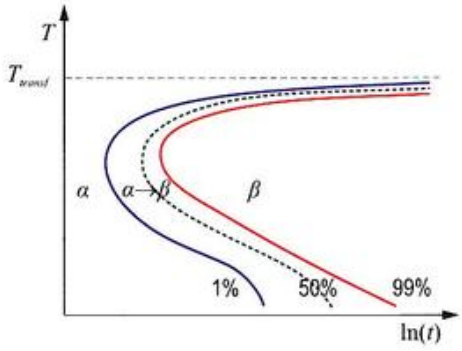


Figura 8.32. Diagrama TTT para una transformación simple $\alpha \rightarrow \beta$. Aunque matemáticamente sería más correcto representar ln(*t*) en el eje Y y *T* en el eje X, con lo que se obtendrían funciones univaluadas, la forma mostrada es la más habitual. (La razón obedece a que, a menudo, este tipo de gráficos se presentan junto a los denominados *diagramas de equilibrio* que se estudiarán en el Capítulo 10. En estos diagramas, la temperatura se representa en el eje vertical, de ahí la conveniencia).

recha, el necesario para el *fin de la transformación*. (Dado que los instantes de inicio y fin son difíciles de precisar, se fijan, convencionalmente, como los necesarios para conseguir el 1 y el 99 % de completitud). La curva discontinua corresponde al 50 % de completitud de la transformación. Estas curvas se aproximan asintóticamente a la horizontal de la isoterma de transformación, T_{transf}.

A temperaturas superiores a la de transformación y para todos los tiempos, solo existirá la fase original, α. La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ solo transcurre si se enfría por debajo de la temperatura de transformación, es entonces cuando las curvas nos suministran información acerca del tiempo necesario para que se inicie la transformación *(tiempo de inicio)* y para su finalización *(tiempo de fin)*. A la izquierda de la curva de inicio, solo existe la fase α, mientras que, a la derecha de la curva de fin de transformación, solo existe fase β. Entre ambas curvas, hay fase α transformándose en fase β, por lo que ambas fases están presentes.

La característica forma de *C* de todas las curvas se debe al hecho de que las «fuerzas» que promueven la transformación se debilitan a elevadas temperaturas (lo que decelera el ritmo de transformación) y a que las difusividades disminuyen a temperaturas bajas (lo que también aminora el ritmo de transformación). A temperaturas intermedias, estos efectos no son tan relevantes, lo que se traduce en un máximo en el ritmo de transformación.

La Figura 8.33 ilustra el procedimiento seguido para trazar tres puntos del diagrama TTT a partir de una curva de Avrami.

La repetición un buen número de veces de este procedimiento permite obtener el gráfico TTT completo, con el nivel de precisión deseado. Igualmente, es posible establecer, a partir de la nube de puntos obtenida para cada una de las ramas, una expresión analítica, mediante una curva de tendencia o cualquier otro procedimiento, que facilite la interpolación de valores.

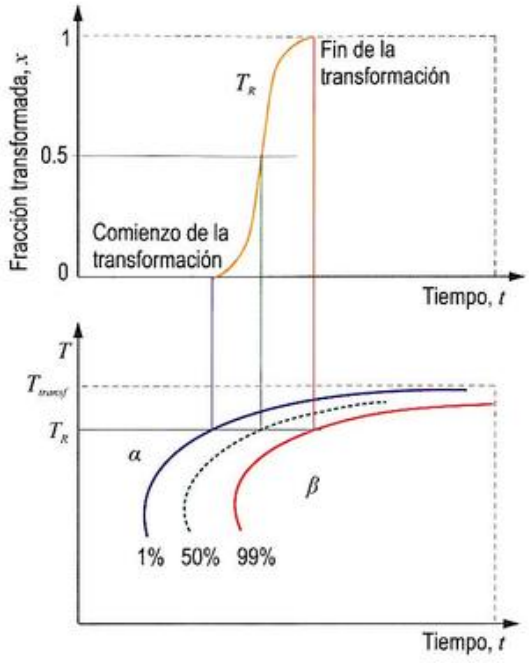


Figura 8.33. Obtención de un diagrama TTT a partir del porcentaje de transformación en función del tiempo transcurrido. T_R representa una temperatura arbitraria.

8.11. Solidificación vítrea

Un aspecto que hemos omitido en el análisis de la transformación de solidificación es el relativo a la influencia de la velocidad con la que el material es enfriado desde el estado líquido. Y la influencia es notoria porque, dependiendo de dicha velocidad, el material puede solidificar de dos formas alternativas. Si el ritmo de enfriamiento está por debajo de cierto *ritmo crítico*, el líquido solidificará y dará lugar a un sólido cristalino. Si, por el contrario, el ritmo de enfriamiento es más rápido que el crítico, la temperatura podrá descender más allá del punto de fusión sin que la solidificación cristalina (cristalización) llegue a iniciarse; con lo que se obtiene no un sólido cristalino, sino un líquido subenfriado, que terminará convirtiéndose en un vidrio si la temperatura sigue disminuyendo. La clave para esta última situación es conseguir que la temperatura descienda por debajo de la *temperatura de fusión* (T_F) y alcance el valor de la denominada *temperatura de transición vítrea* (T_V) sin que haya podido formarse un número significativo de embriones (esta temperatura marca el punto en el que el líquido subenfriado se convierte en vidrio). Una vez que la temperatura ha descendido por debajo de T_V, en teoría, la cristalización ya resulta inviable.

Como el ritmo de enfriamiento crítico es bastante lento para un vidrio cerámico típico, en torno a 10^{-1} K/s o incluso menor, es relativamente fácil obtener estructuras vítreas con

estos materiales, incluso con los ritmos habituales de enfriamiento al aire. Para los materiales metálicos, en cambio, la formación de una estructura amorfa es bastante difícil pues se requieren ritmos de enfriamientos normalmente superiores a 10^5 K/s. No obstante, en teoría, debería ser posible obtener un vidrio a partir de cualquier metal siempre que pudiera sometérsele a un enfriamiento suficientemente rápido desde el estado líquido capaz de inhibir la cristalización. En el caso de metales puros, los ritmos de enfriamientos han de ser más severos debido a que, en estado líquido, las movilidades de sus átomos son muy elevadas y estas logran encontrar las posiciones que marca el patrón cristalino (por lo que resulta difícil solidificarlos en forma amorfa). Sin embargo, las movilidades atómicas son mucho menores en las aleaciones metálicas y, por ello, estas sí resultan mucho más fáciles de amorfizar.

Como se ha dicho en el Apartado 8.4, a la temperatura de transición vítrea pueden aparecer discontinuidades en las gráficas de las representaciones de ciertas propiedades importantes frente a la temperatura. Por ejemplo, la Figura 8.34a compara esquemáticamente la variación del volumen molar (en m^3/mol) de un líquido que es enfriado a un ritmo suficientemente rápido como para producir un vidrio, y a otro, suficientemente lento, como para permitir la cristalización. En el primer caso, no existe discontinuidad a la temperatura T_F ni tampoco a la temperatura T_V, aunque en esta sí existe una inflexión o cambio de pendiente (no existe cambio de pendiente en torno a T_F). En el segundo caso, cuando el ritmo de enfriamiento es suficientemente lento como para permitir la cristalización, tiene lugar una abrupta disminución en el volumen molar cuando el líquido solidifica a la temperatura T_F (nótese además que la pendiente de la curva es mayor para el líquido que para el sólido cristalino).

A temperaturas por debajo de la T_V, las pendientes tanto del vidrio como del sólido cristalino son casi idénticas. El volumen molar del vidrio, como puede verse en la Figura 8.34a, es mayor que el del sólido cristalino a todas las temperaturas a las que estas fases pueden coexistir. Esta diferencia de volumen molar, que puede atribuirse al hecho de que la estructura vítrea es menos compacta, no es normalmente muy grande (algunos puntos porcentuales para un vidrio cerámico y de solo un 0.5 %, aproximadamente, para los vidrios metálicos).

Sucede, además, que tanto las diferencias de volumen molar como la propia T_V dependen del ritmo de enfriamiento, tal como se muestra en la Figura 8.34b. En la práctica, se utiliza un ritmo de enfriamiento típico, por lo que puede considerarse que, en caso de existir, T_V tiene un valor de referencia fijo.

El volumen del material no es, lógicamente, la única propiedad afectada por la temperatura. La Figura 8.35 muestra, por ejemplo, que la capacidad calorífica (C_P) de un sólido cristalino disminuye gradualmente y de manera continua durante el enfriamiento. Sin embargo, la misma sustancia, cuando es enfriada en régimen conducente a un vidrio, verá incrementada fuertemente su capacidad calorífica a medida que va convirtiéndose en líquido subenfriado. Además, a medida que la temperatura disminuye, las diferencias entre las C_P aumentan hasta llegar a T_V. A partir de entonces, la C_P del líquido subenfriado decae rápidamente hacia el mismo valor, prácticamente, que el del sólido cristalino. Por debajo de T_V, las C_P del vidrio y del cristal son aproximadamente iguales.

El cambio abrupto de la capacidad calorífica en un sólido cristalino, al pasar por la temperatura de fusión T_F, tiene que ver lógicamente con el cambio de ordenamiento interno de sus átomos o moléculas. La magnitud de la capacidad calorífica del material depende directamente de los modos de vibración de los átomos y, como estos son muy diferentes en el estado ordenado (sólido) y en el desordenado (líquido), debe existir una diferencia más o menos pronunciada entre las capacidades térmicas de ambos estados. Para el sólido amorfo, la explicación es, necesariamente, algo más sutil. Puesto que no existe cambio significativo en la disposición atómica o molecular en el paso del líquido al sólido amorfo,

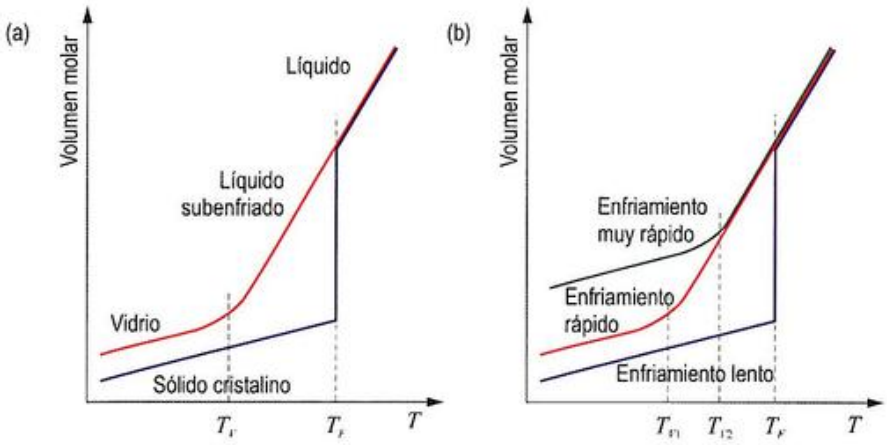


Figura 8.34. (a) Variación del volumen molar del líquido, del vidrio y del cristal frente a la temperatura. (b) Efecto del ritmo de enfriamiento sobre las curvas volumen molar frente a temperatura.

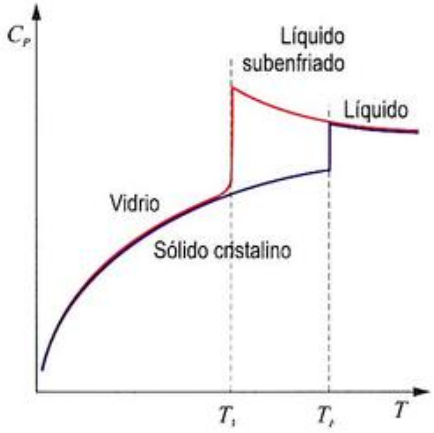


Figura 8.35. Curva esquemática que muestra la diferencia entre la variación con la temperatura de la capacidad calorífica (C_p) de un vidrio y de un sólido cristalino.

la discontinuidad se explica porque, a temperaturas por debajo de T_v, únicamente contribuyen a la capacidad calorífica las vibraciones de los átomos, mientras que, por encima de la T_v, también contribuyen a ella el movimiento de traslación y rotación de sus moléculas o átomos.

Queda aún un último aspecto sobre el que reflexionar y es el relacionado con la *estabilidad*. Sabemos que el estado de menor energía de un material se consigue cuando los átomos se disponen de manera regular formando un cristal. Por ejemplo, a temperatura ambiente, el cuarzo, que es una de las formas cristalinas de la sílice, representa una configuración de menor energía que la del vidrio de sílice. Si esto es así, surge una pregunta inmediata: ¿por qué una lámina de vidrio no se convierte espontáneamente en un cristal de cuarzo? La respuesta es que, aunque la energía del estado cristalino es más baja, existe una barrera de energía, ΔE, que separa el estado amorfo del cristalino, como se muestra esquemáticamente en la Figura 8.36. Dicha barrera representa la energía requerida para trasladar los átomos desde las posiciones desordenadas en el sólido amorfo, a las posiciones propias de la red del cristal.

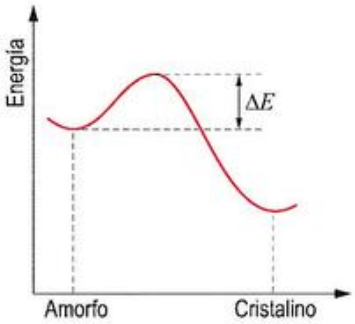


Figura 8.36. Para que un sólido amorfo cristalice, es decir, que adopte la configuración de más baja energía, es necesario superar cierta barrera de energía ΔE, que representa la energía requerida para trasladar los átomos a las posiciones de la red cristalina.

En el vidrio de sílice, esta barrera de energía es, a temperatura ambiente, mucho mayor que la energía térmica promedio de cada átomo, del orden de k_BT, por lo que, aun cuando la sílice no esté en un estado de verdadero equilibrio (esa situación suele calificarse como estado **metaestable**), permanecerá en él largo tiempo. Hasta nosotros han llegado piezas de vidrio que tienen varios siglos de antigüedad y no muestran signos de cristalización, por lo que podemos suponer que la duración de este estado metaestable es extremadamente larga. Por el contrario, en muchos otros sólidos amorfos, fabricados artificialmente, la barrera de energía, ΔE, es menor que la energía térmica promedio a temperatura ambiente, por lo que el estado amorfo no sobrevivirá más que a temperaturas muy bajas. Esto es lo que le sucede a muchos metales amorfos que cristalizan a temperatura ambiente, lo que constituye un desagradable contratiempo tecnológico que hay que tratar de eludir.

Ejercicio resuelto 8.7

Dibuje la curva de enfriamiento que se mediría sobre un material que, desde el estado líquido, es enfriado a un ritmo conducente a la formación de un vidrio.

8.12. Solidificación de materiales poliméricos

En los materiales poliméricos, la solidificación es un proceso bastante más complicado que lo visto hasta ahora. La mayoría de los materiales poliméricos, cuando cristalizan a partir de líquido, forman las denominadas **esferulitas**. Como su nombre indica, cada esferulita crece en forma aproximadamente esférica. Las esferulitas consisten en un agregado de cristalitas de cadena plegada de aproximadamente 10 nm de espesor que parten del centro (el punto origen de la nucleación). La estructura detallada de la esferulita se esquematiza en la Figura 8.37, donde se aprecia que las laminillas cristalinas están separadas por material amorfo (recuerde el concepto de *semicristalinidad* tratado en el Apartado 6.3.1). Los *lazos* que quedan en la superficie de cada laminilla actúan como puente de conexión con otras laminillas contiguas a través de regiones amorfas.

A medida que la cristalización de las esferulitas se completa, las zonas periféricas de las esferulitas adyacentes se tocan y forman fronteras más o menos planas, como se observa en la Figura 8.38, que corresponde a una micrografía del polietileno tomada utilizando luz polarizada. Cada esferulita aparece con su forma característica de cruz de malta (✠).

© Ediciones Paraninfo

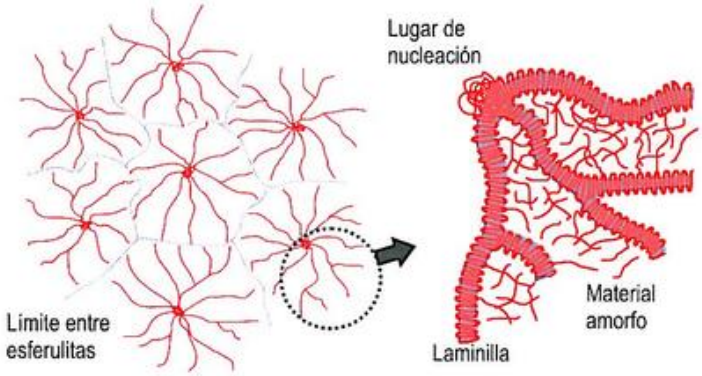


Figura 8.37. Representación esquemática de la estructura detallada de una esferulita.

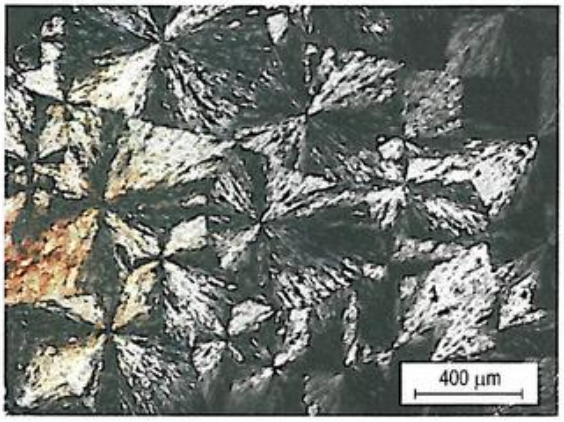


Figura 8.38. Micrografía óptica de transmisión (con luz polarizada) que muestra la estructura esferulítica del polietileno. Puede observarse el patrón en cruz de malta con el que se forma cada esferulita.

Las esferulitas de los materiales poliméricos semicristalinos son los equivalentes a los granos de los materiales policristalinos metálicos y cerámicos. Sin embargo, como se ha indicado antes, cada esferulita está realmente formada por muchos y diferentes cristales laminares, además de material amorfo. Por ejemplo, el polietileno, el polipropileno, el policloruro de vinilo, el politetrafluoroetileno y el nailon adoptan estructura esferulítica cuando cristalizan a partir de líquido.

¿Qué queda por ver acerca de las transformaciones de fase? Hasta ahora, hemos analizado solo generalidades particularizadas para el proceso de solidificación ($L \rightarrow S$), pero aplicables a muchas de las transformaciones de fase. Quedan por analizar los ejemplos más complejos, que se presentan en los sistemas de más de un componente, pero a ello se dedicará el capítulo siguiente.

PROBLEMAS PROPUESTOS

8.1. Para un proceso de solidificación homogénea de Cu, se conoce que el radio crítico y la variación de energía libre para este radio valen $9.7 \cdot 10^{-8}$ cm y $6.98 \cdot 10^{-19}$ J, respectivamente.

a) Calcule el subenfriamiento al que se está sometiendo al Cu para su solidificación.

b) Para el instante en el que el radio promedio de los embriones es de $3.2 \cdot 10^{-8}$ cm, determine la variación de energía libre.

c) Discuta qué soluciones podría adoptar para favorecer la posterior recristalización de este material.

Datos: T_F(Cu) = 1 083 °C y calor latente de solidificación = -1 826 J/cm^3.

Solución: (a) 271.01 K, (b) $1.1513 \cdot 10^{-19}$ J y (c) Mayor nucleación.

8.2. Se ha determinado que es necesario un subenfriamiento de 42 °C en el agua para poder formar, de manera homogénea, núcleos de hielo en su seno.

a) Calcule el radio crítico de los núcleos de hielo formados.

b) Determine el número de átomos de H y de O necesarios para formar un núcleo de tamaño crítico.

c) Explique por qué charcos de agua se congelan en invierno cuando la temperatura disminuye solamente algunos grados por debajo de 0 °C.

Datos: T_F(agua) = 273 K, δ (hielo) = 0.92 g/cm^3, calor latente de solidificación del hielo = -335 kJ/kg, energía superficial específica (hielo-agua) = 25 mJ/m^2, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$, M(H) = 1.01 g/mol y M(O) = 16.00 g/mol.

Solución: (a) $1.107 \cdot 10^{-9}$ m, (b) 174.97 moléculas y (c) Nucleación heterogénea.

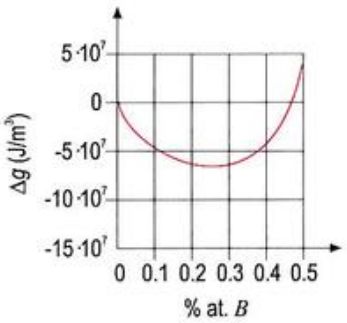
8.3. Puede demostrarse que, para que un proceso de nucleación homogénea se produzca a un ritmo *suficientemente alto*, el valor de ΔG^* debe ser inferior a 76 $k_B T$. En un proceso de precipitación (supuesto como una nucleación homogénea sin energía de deformación) en una aleación $A_{70}B_{30}$, llevado a cabo a 800 K, se mide un ritmo de nucleación de 10^6 m^{-3}s^{-1} y se conoce que dicho ritmo es cercano al considerado como *suficientemente alto*.

a) Determine el valor de ΔG^*.

b) Si dicho ritmo quiere incrementarse hasta un valor de 10^{21} m^{-3}s^{-1}, calcule la composición de la aleación.

Datos: γ = 75 mJ/m^2 y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}.

Los valores de Δg pueden obtenerse del punto de corte con el eje Y de la tangente a la gráfica adjunta para la composición deseada.



Solución: (a) $\Delta G^* = 79\ k_B T$ y (b) 33 % at. B.

PROBLEMAS PROPUESTOS

8.4. La precipitación de una fase en la matriz original puede producirse mediante una nucleación homogénea coherente (hay distorsión de la matriz) o incoherente (no hay distorsión de la matriz), siendo de importancia la energía por deformación elástica en el primero de los casos. Si se supone un valor de Δg en función de la temperatura dado por $8 \cdot 10^6\ (T - 900)\ \mathrm{J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}}$

a) Indique los posibles rangos de temperatura en los que se produciría nucleación de tipo coherente o incoherente.

b) Para una temperatura de 510 K, señale qué tipo de nucleación se producirá y si será apreciable el ritmo de nucleación.

Datos: $\gamma_{coh} = 0.16\ \mathrm{J/m^2}$, $\gamma_{inc} = 0.8\ \mathrm{J/m^2}$ y $\Delta g_{def} = 2.6 \cdot 10^9\ \mathrm{J/m^3}$.

Solución: (a) Incoherente: $T < 900$ K, coherente: $T > 575$ K y (b) nucleación coherente apreciable.

8.5. La transformación de fase de los aceros denominada *martensítica* tiene lugar con la aparición de una nueva fase con forma lenticular, cuyo volumen y superficie pueden aproximarse por las expresiones $V = 4/3\ \pi r^2 c$ y $S = 2\ \pi r^2$, siendo $r \gg c$.

a) Determine las dimensiones críticas para la formación de un núcleo coherente de martensita.

b) Calcule la energía crítica de activación para la formación del núcleo anterior.

Datos: $\gamma_{SS} = 0.15\ \mathrm{J/m^2}$, $\Delta g = -17 \cdot 10^7\ \mathrm{J/m^3}$ y $\Delta g_{def} = 24 \cdot 10^8 \cdot (c/r)\ \mathrm{J/m^3}$.

Solución: (a) $r = 50$ nm, $c = 1.7$ nm y (b) $\Delta G = 7.79 \cdot 10^{-16}$ J.

8.6. Suponga un proceso de nucleación heterogénea, al aire (a), sobre un sutrato plano (s) de dicho material en estado amorfo. Dicha nucleación puede darse con dos orientaciones distintas: según planos (100) o planos (111) creciendo en paralelo a la superficie amorfa con dos geometrías: rectangular ($l \times h$) y triangular (lado d). Calcule las dimensiones de los núcleos críticos para los mencionados casos en función de las energías superficiales que intervienen en el proceso.

Solución: $h = \dfrac{-\gamma_{a-(100)} - \gamma_{s-(100)} + \gamma_{s-a}}{\Delta g}$, $l = \dfrac{-2\gamma_{a-(100)}}{\Delta g}$, $d = -\dfrac{2\gamma_{a-(100)} + \sqrt{2}\left(\gamma_{s-(111)} - \gamma_{s-a}\right)}{\Delta g}$.

8.7. Considere un molde en el que hay una hendidura con geometría cónica de semiángulo $\alpha/2$. Demuestre que la expresión que relaciona las energías libres críticas para la nucleación heterogénea en la hendidura y para la nucleación homogénea en el seno del líquido es:

$$\frac{\Delta G^*_{HET}}{\Delta G^*_{HOM}} = \frac{1 - \cos(\alpha/2)}{2}$$

8.8. Considere el caso de una transformación de fase isoterma en la que se ha medido que la fracción volumétrica de fase transformada al cabo de 350 s es de 0.3 y, cuando han transcurrido 500 s, se sitúa en 0.7.

a) Determine el tiempo de incubación y el tiempo para la transformación total.

b) Elabore una representación gráfica de la fracción transformada vs. tiempo para esta transformación de fase.

Solución: (a) $t_i = 62.52$ s, $t_f\ (x = 0.99) = 741.68$ s o $t_f = 2 \cdot t_{1/2} = 851.27$ s.

8.9. En un determinado proceso regido por la ley de Avrami, se miden los tiempos a los que se producen determinadas fracciones transformadas a diferentes temperaturas. Puede demostrarse que el parámetro n, además de con la forma geométrica de los núcleos, está relacionado con el mecanismo de transformación dominante (difusión a través del líquido, a través de la interficie o a través del sólido formado). En función de los datos proporcionados, determine si, en el rango de temperaturas estudiado, todo el proceso está controlado por el mismo mecanismo o si, por el contrario, cabe esperarse un cambio en el mismo.

Datos:

Temperatura (°C)							
1 035	t (min)	55.15	99.48	148.41	221.41	330.30	
	x	0.15	0.25	0.36	0.52	0.62	
1 022	t (min)	66.69	99.48	148.41	221.41	270.43	
	x	0.15	0.20	0.30	0.42	0.51	
1 016	t (min)	99.48	148.41	221.41	330.30	492.75	601.85
	x	0.13	0.20	0.28	0.39	0.53	0.59
1 009	t (min)	262.43	391.51	584.06	871.31		
	x	0.14	0.18	0.21	0.25		
992	t (min)	320.54	478.19	584.06	788.40	1 064.22	
	x	0.13	0.16	0.18	0.21	0.24	
961	t (min)	584.06	788.40	1 064.22			
	x	0.16	0.17	0.19			

Solución: Cambio en el mecanismo entre 1 009 °C y 1 016 °C.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

8.1. En relación a las transformaciones de fases de materiales, una de las siguientes afirmaciones es incorrecta:

a) Se denomina fase a una región que es químicamente homogénea y físicamente diferenciable de las demás.

b) Los núcleos tienen una existencia estable frente a los embriones, que son inestables.

c) La energía superficial, a igualdad de volumen de material, es mínima para las fases que son esféricas.

d) En la nucleación heterogénea, un subenfriamiento moderado permite disminuir el radio crítico de los núcleos de la nueva fase.

8.2. En relación a las transformaciones de fases, elija la opción falsa:

a) Para un sistema concreto, a una presión y temperatura determinadas, pueden conocerse las fases presentes, sus composiciones y proporciones relativas, pero pueden existir variaciones respecto a la forma de estas fases.

b) La energía superficial puede aumentar mediante la atracción de impurezas (por ejemplo la segregación en los límites de grano).

c) En una estimación de la energía superficial, puede suponerse que: $\gamma_{SV} > \gamma_{LV} > \gamma_{SS} > \gamma_{SL}$.

8.3. Un proceso exotérmico que lleve aparejado un aumento de entropía será espontáneo sea cual sea la temperatura.

a) Verdadero.

b) Falso.

8.4. La temperatura de transición vítrea:

a) Es característica de los materiales amorfos, pero también de algunos cristalinos.

b) No constituye la frontera entre el sólido y el líquido en un material amorfo.

c) Puede calcularse como la intersección de las tangentes a las regiones de líquido y líquido muy viscoso en una representación densidad vs. temperatura.

8.5. Las transformaciones para las que solo aparece discontinuidad en la capacidad calorífica y no en la densidad son las de primer orden.

a) Verdadero.

b) Falso.

8.6. Un material policristalino está siempre constituido por:

a) Granos de diferente composición química.

b) Granos de la misma composición, pero diferente estructura cristalina.

c) Granos con diferente orientación cristalográfica.

8.7. Se dice que una transformación es invariante si el calor latente liberado durante la transformación compensa exactamente la extracción de calor desde el exterior.

a) Verdadero.

b) Falso.

8.8. Suponga que, durante la solidificación homogénea de un material, se forman núcleos con geometría cúbica, la expresión del radio (lado) crítico de dichos núcleos resulta ser:

a) $\dfrac{-\gamma_{SL}}{\Delta g}$

b) $\dfrac{-2\gamma_{SL}}{\Delta g}$

c) $\dfrac{-4\gamma_{SL}}{\Delta g}$

8.9. En un proceso de solidificación con nucleación homogénea, a medida que se incrementa el subenfriamiento:

a) Tanto el radio crítico como la energía de activación disminuyen, aunque el radio lo hace a menor ritmo.

b) Tanto el radio crítico como la energía de activación disminuyen, aunque esta última lo hace a menor ritmo.

c) El radio crítico disminuye y la energía de activación aumenta.

d) El radio crítico aumenta y la energía de activación disminuye.

8.10. Complete la frase: «La solidificación tiene lugar mediante nucleación homogénea cuando los núcleos se forman...».

a) Sobre las paredes del molde.

b) Sobre partículas sólidas flotantes (agentes nucleantes).

c) En el seno de la masa líquida.
d) Sobre partículas sólidas inoculadas y dispersas uniformemente en el líquido.

8.11. Una solidificación con nucleación homogénea no puede producirse a la temperatura de solidificación.
a) Verdadero.
b) Falso.

8.12. En relación a las transformaciones de fase, y considerando temperaturas próximas a las de la transformación:
a) Son de primer orden aquellas en las que la densidad es discontinua y la capacidad calorífica tiende a ∞.
b) Son de segundo orden aquellas en las que tanto la densidad como la capacidad calorífica son discontinuas.
c) Son de segundo orden aquellas en las que la densidad y la capacidad calorífica tienden a ∞.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

8.13. Con relación a un proceso de nucleación homogénea sólido-sólido:
a) Hay que considerar un término Δg_{def} que actúa disminuyendo la energía libre del sistema.
b) Los cristales del sólido formado siempre tendrán la misma estructura cristalina que la del sólido origen, pero con diferente orientación.
c) Generalmente, su radio crítico es mayor que el correspondiente a una nucleación líquido-sólido
d) Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

8.14. En una solidificación con nucleación homogénea, si aumenta el grado de subenfriamiento, aumenta el radio crítico de los núcleos.
a) Verdadero.
b) Falso.

8.15. La ecuación de Young-Dupré es:
a) $\gamma_{NL} + \gamma_{SL} \cos\theta = \gamma_{NS}$.
b) $\gamma_{NS} + \gamma_{SL} \cos\theta = \gamma_{NL}$.
c) $\gamma_{NS} = \gamma_{NL} + \gamma_{SL} \cos\theta$.
d) $\gamma_{NS} + \gamma_{NL} \cos\theta = \gamma_{SL}$.

8.16. Los fenómenos siguientes, salvo uno, están estrechamente relacionados con la energía superficial:
a) Adsorción.
b) Adhesión.
c) Mojado.
d) Microsegregación.

8.17. La energía superficial de un sistema puede disminuir mediante fenómenos de adsorción o de segregación (acumulación) de impurezas en límites de grano.
a) Verdadero.
b) Falso.

8.18. Para obtener un grano fino en un metal, en una transformación líquido-sólido, la solidificación debe realizarse:
a) En condiciones próximas al equilibrio.
b) Con alta velocidad de enfriamiento.
c) Con el calor extrayéndose del molde por una zona preferentemente (solidificación dirigida).
d) Ninguna de las anteriores condiciones es relevante.

8.19. El crecimiento dendrítico según direcciones cristalográficas preferentes se produce con mayor facilidad cuando el ritmo de nucleación es bajo.
a) Verdadero.
b) Falso.

8.20. Las direcciones de crecimiento dendrítico están condicionadas por la dirección del gradiente térmico, pero no por el tipo de estructura cristalina.
a) Verdadero.
b) Falso.

8.21. Los siguientes factores, salvo uno, facilitan la formación de un grano fino en la solidificación de un metal:
a) El aumento de la velocidad de enfriamiento.
b) Existencia de agentes nucleantes.
c) El empleo de un molde metálico en vez de un molde de arena.
d) Un grado de subenfriamiento menor.

8.22. La velocidad de crecimiento uniforme viene dada por la expresión $v_C = v_{C0} \exp(-Q_d/(k_B T))$.
a) Verdadero.
b) Falso.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

8.23. En una solidificación realizada a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión, el material resultante está formado por:

a) Muchos granos de tamaño grande.
b) Pocos granos de tamaño pequeño.
c) Muchos granos de tamaño pequeño.
d) Pocos granos de tamaño grande.

8.24. La velocidad de transformación global tiene la forma $v_G = A \cdot \exp(-Q_d - \frac{1}{4}\Delta G^*/(k_B T))$.

a) Verdadero.
b) Falso.

8.25. En las transformaciones de fases y en relación a la velocidad de la reacción, una de las siguientes afirmaciones es incorrecta:

a) Una reacción termodinámicamente favorable puede que no se produzca.
b) La velocidad de reacción disminuye al aumentar la temperatura, de acuerdo con una ley de Arrhenius.
c) La velocidad de la reacción está controlada por barreras de energía que deben superarse.
d) La energía de activación puede disminuirse mediante el empleo de catalizadores.

8.26. En relación a los procesos de solidificación vítrea:

a) Son más sencillos de producir en metales que en cerámicos.
b) La estructura menos compacta del vidrio produce que su volumen molar sea menor que el del mismo material con estructura cristalina.
c) La temperatura de transición vítrea disminuye al incrementarse el ritmo de enfriamiento.
d) Ninguna de las anteriores afirmaciones es correcta.

8.27. Para un sistema que sufre una transformación de fase y que se encuentra a una temperatura superior a la que se alcanza el máximo de la velocidad de transformación global, v_G:

a) Un decremento del subenfriamiento produce que la reacción se complete en menor tiempo.
b) Un incremento del subenfriamiento produce que la reacción se complete en menor tiempo.
c) El tiempo de completitud de la transformación es independiente del subenfriamiento.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

8.28. La duración de una transformación suele definirse como dos veces el tiempo necesario para que la fracción transformada $x = 0.75$.

a) Verdadero.
b) Falso.

8.29. La ecuación de Avrami:

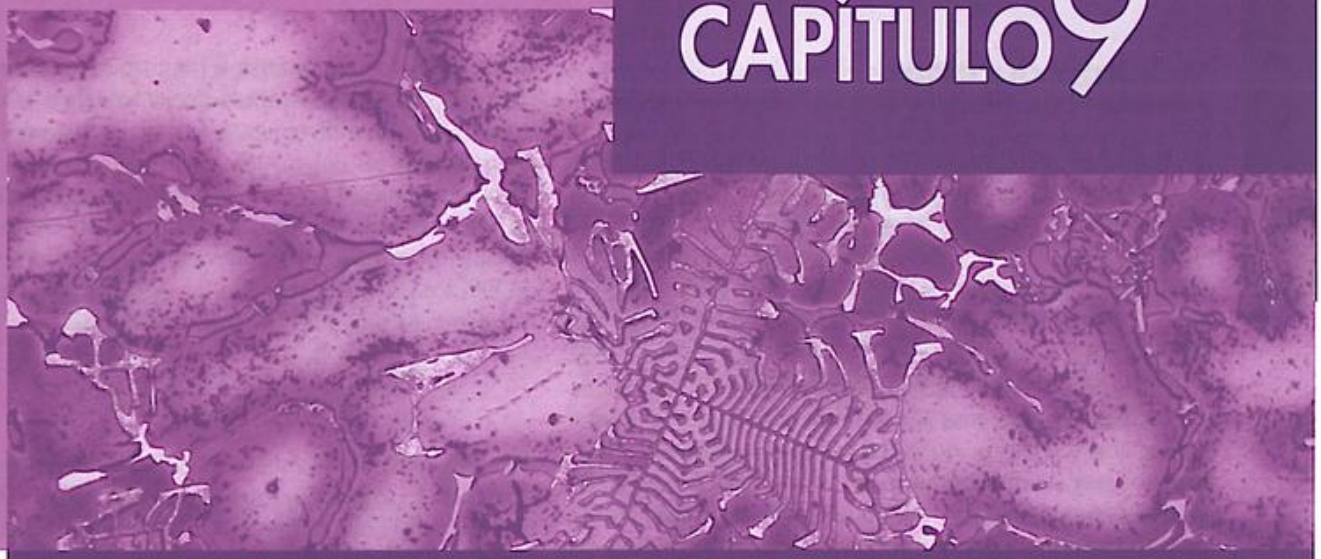
a) Permite calcular la fracción volumétrica de fase transformada.
b) Tiene la forma $x(t) = 1 - \exp(-(ct)^n)$, con n y c parámetros independientes de la temperatura.
c) Permite calcular la fracción en peso de fase transformada.

8.30. La mayoría de los materiales poliméricos, cuando cristalizan a partir de líquido, forman las denominadas *esferulitas*.

a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

8.1. (d); **8.2.** (b); **8.3.** (a); **8.4.** (b); **8.5.** (b); **8.6.** (c); **8.7.** (a); **8.8.** (c); **8.9.** (a); **8.10.** (c); **8.11.** (a); **8.12.** (a); **8.13.** (c); **8.14.** (b); **8.15.** (b); **8.16.** (d); **8.17.** (a); **8.18.** (d); **8.19.** (a); **8.20.** (b); **8.21.** (d); **8.22.** (a); **8.23.** (d); **8.24.** (b); **8.25.** (b); **8.26.** (d); **8.27.** (b); **8.28.** (b); **8.29.** (a); **8.30.** (a).



CAPÍTULO 9

Transformaciones de fases

Sistemas multicomponentes

CONTENIDO

9.1. Introducción
9.2. Transformaciones eutéctica y eutectoide
9.3. Transformaciones de precipitación
9.4. Transformaciones monotéctica y monotectoide
9.5. Transformaciones peritéctica y peritectoide
9.6. Transformaciones polimórficas
9.7. Transformaciones martensíticas
9.8. Transformaciones orden-desorden
9.9. Recristalización
9.10. Una reflexión final

RECURSOS DIGITALES

Nota 9.1. Análisis de tres morfologías eutécticas

Nota 9.2. La transformación martensítica en los aceros

Nota 9.3. Efecto del recocido de recristalización sobre las propiedades

Adenda: Técnicas de preparación materialográfica

9.1. Introducción

En el capítulo anterior, hemos estudiado con detalle el proceso de solidificación de un elemento o compuesto puro. Aunque buena parte de las conclusiones que pueden extraerse siguen siendo válidas para otras muchas situaciones, desgraciadamente, vuelven a aparecer interrogantes cuando se trata con sistemas con más de un **componente** (se entiende por *componente cada uno de los elementos o compuestos que forman un sistema*; por así decirlo, sus «ingredientes»).

Incluso el propio proceso de solidificación puede llegar a ser bastante diferente al que se ha descrito en el capítulo anterior si el sistema que solidifica está constituido, por ejemplo, por dos componentes y no por uno. Por otro lado, en el campo de las transformaciones que tienen lugar en estado sólido, las diferencias también pueden ser importantes, y no solo por sus ralentizadas cinéticas, sino por otras características que pueden parecernos, a primera vista, realmente desconcertantes.

La lista de casos a tratar podría ser tan extensa que difícilmente cabrían en un único capítulo. Por ello, solo se abordarán aquellas transformaciones más relevantes desde el punto de vista de la Ingeniería de los Materiales. Comenzaremos estudiando la solidificación de sistemas con dos componentes (que se denominarán **binarios**) y luego analizaremos las principales transformaciones de fase que tienen lugar exclusivamente en estado sólido, prestando especial atención a la denominada **recristalización**. En todo ello, y para que sirva de referencia, se hará especial hincapié en las diferencias con la solidificación de un material puro que se ha estudiado en el capítulo anterior.

9.2. Transformaciones eutéctica y eutectoide

Estas dos transformaciones tienen la particularidad de que dan como resultado una mezcla de dos sólidos. Su diferencia estriba en que la **transformación eutéctica** parte de un líquido, mientras que la **transformación eutectoide** lo hace desde un sólido.

9.2.1. Transformación y morfologías eutécticas

La transformación de cristalización que experimenta un material puro fundido no es idéntica a la que experimenta un sistema formado por varios componentes (esto es, una aleación). Supongamos, por ejemplo, un cierto sistema constituido por dos únicos componentes, que llamaremos A y B. Aun cuando la mezcla sea una perfecta disolución en estado líquido, puede suceder que, durante la solidificación, no se forme un único sólido, sino dos (naturalmente, esto solo ocurre con cierto sistemas). Puede argumentarse que la tendencia a adoptar pa trones cristalinos diferentes, así como la distinta fortaleza naturaleza de los enlaces que pueden formar los átomos d los componentes A y B, son la causa de que la formación d un único sólido (una solución sólida o un compuesto) se inviable. El resultado es la inevitable segregación en un sól do bifásico. En la notación de las reacciones, la denominad *transformación eutéctica* se expresará como:

$$L \rightarrow S_1 + S_2 \qquad (9.1$$

donde S_1 y S_2 representan dos sólidos diferentes, que po drían ser A y B cristalizados, o dos soluciones sólidas: una más rica en el componente A, y otra, más rica en el com ponente B, cuyas composiciones serán siempre las mismas independientemente de la composición del líquido[1].

Tal como sucedía con la cristalización de un element puro, la reacción descrita en la Expresión (9.1) tiene carácte invariante, por lo que transcurre a temperatura constante —l denominada **temperatura eutéctica** (T_E)— y tiene asocia do un determinado calor latente. Así pues, en rigor, deberí escribirse $L \rightleftharpoons S_1 + S_2$. Una curva de enfriamiento de un sis tema que experimenta una transformación eutéctica deberí ser muy parecida a la mostrada en la Figura 8.9, con T_E en lugar de T_F. (No obstante, como se verá en el Capítulo 10 la situación solo será una réplica exacta para una composi ción muy concreta del sistema: la denominada **composición eutéctica**). Pero, quizá, lo verdaderamente sorprendente de esta modalidad de solidificación es que T_E sea *menor* que las temperaturas de fusión de los dos componentes del sistema De hecho, el término **eutéctico** proviene del griego *eutéktos* que significa «que funde con facilidad» (una característica sin duda, muy apreciada por los primeros metalurgistas).

La reacción mostrada en la Expresión (9.1) quizá podría llevar a pensar que la microestructura del sólido final, que se denominará **sólido eutéctico** o **mezcla eutéctica**, ha de consistir en un agregado policristalino compuesto por granos de S_1 y de S_2, distribuidos aleatoriamente, tal como se muestra en la Figura 9.1.

Figura 9.1. La Expresión (9.1) puede inducir a pensar en la formación de un sólido constituido por regiones de S_1 y regiones de S_2. Sin embargo, las microestructuras observadas no corresponden a esta descripción.

[1] Esto último quizá le cree desconcierto, pero así es. Todo quedará algo más claro, un poco más adelante y todavía más en el Capítulo 10.

Sin embargo, la configuración descrita en la Figura 9.1 es altamente improbable; las morfologías típicas que puede adoptar la mezcla eutéctica (tal como ilustra la Figura 9.2) son: la **laminar**, la **nodular** (o *esferoidal*), la **chinesca** o la **acicular** (o **en agujas**).

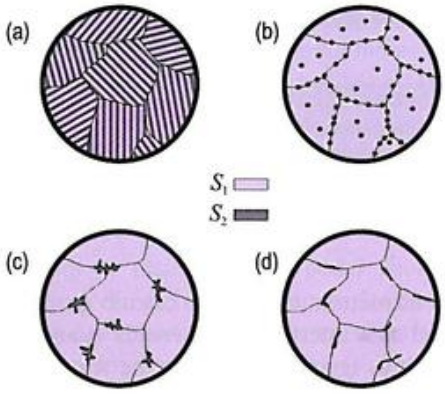


Figura 9.2. Diversas morfologías eutécticas: (a) laminar, (b) nodular, (c) chinesca (o en escritura china) y (d) acicular (o en agujas).

Entre otros factores, el que sea una u otra de las morfologías previamente descritas depende de las fracciones de volumen que ocupan los sólidos de S_1 y S_2 (Nota 9.1). Cuando la fracción volumétrica de la fase minoritaria supera el 30 %, la morfología más frecuente suele ser la laminar, que consiste en un conjunto de finas láminas de S_1 y S_2 alternadas. En la Figura 9.3, se muestra una imagen real tomada con microscopio óptico de una aleación de Al-Cu que exhibe la morfología eutéctica laminar.

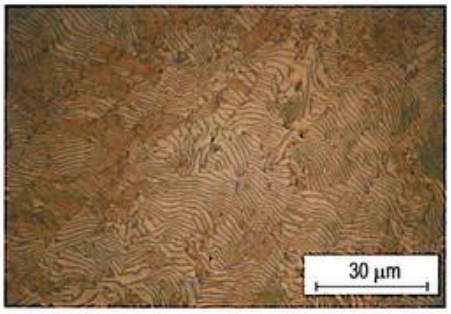


Figura 9.3. Micrografía que exhibe una estructura eutéctica con morfología laminar en una muestra de la aleación 67Al-33Cu; aleación con el 67 % (en masa) de Al y el 33 % (en masa) de Cu.

Antes de abordar el problema de cómo puede llegar a formarse una estructura como la laminar, quizá resulte instructivo analizar el proceso de fusión y preguntarse: ¿por qué funde esta a una temperatura T_E menor que la temperatura de fusión de cualesquiera de sus dos componentes? ¿No debería empezar a fundir a la temperatura de fusión del componente que funde a temperatura más baja? Para encontrar la respuesta, hay que pensar en un escenario dinámico: ¿qué ocurre a temperaturas próximas a T_E? La difusión atómica, aun en estado sólido, debe ser significativa a esas temperaturas, de modo que, como consecuencia de la interdifusión de los átomos de una laminilla en su vecina, las interficies entre ellas se convertirán en regiones de transición más o menos extensas. Estas regiones fronterizas son, de hecho, soluciones sólidas con la misma composición que el líquido al que darán lugar, de modo que, cuando absorben la energía térmica suficiente, cambian al estado líquido. Así pues, son estas zonas las primeras en fundir. Cuando ellas lo hacen, todo el proceso se acelera porque la difusión desde el líquido envolvente es más rápida y el entramado eutéctico se derrumba. Si sigue calentándose el sistema, los sólidos que constituían el eutéctico acabarán disolviéndose completamente en el líquido. La Figura 9.4 ilustra, esquemáticamente, el proceso descrito.

9.2.2. Aspectos termodinámicos

Tomemos como ejemplo la microestructura laminar, mostrada en detalle en la Figura 9.5. ¿Cómo llega a formarse una estructura eutéctica como esta?

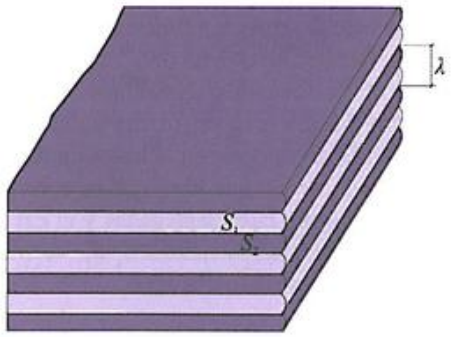


Figura 9.5. Entramado correspondiente a la morfología eutéctica laminar. El espaciado interlaminar, λ, suele ser del orden del micrómetro.

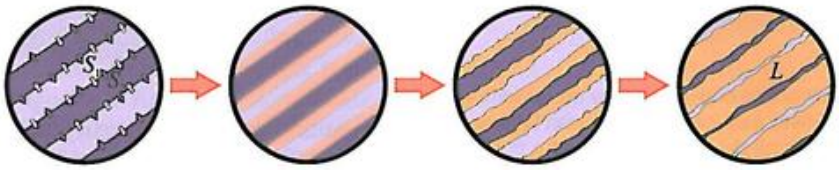


Figura 9.4. Secuencia de fusión de un sólido eutéctico. La interdifusión atómica convierte las regiones fronterizas de las dos fases en soluciones sólidas que tienen un punto de fusión menor que A y que B. La fusión comienza en estas regiones y progresa disolviendo el resto del sólido.

© Ediciones Paraninfo

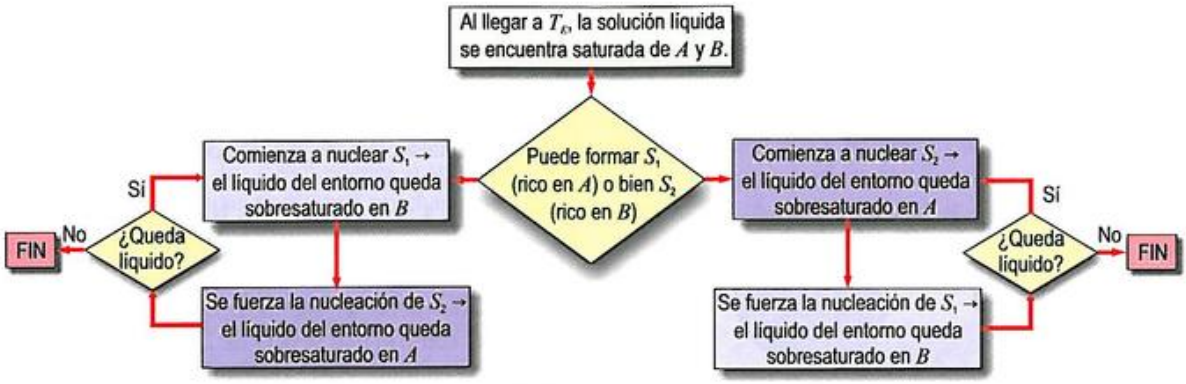


Figura 9.6. Diagrama de flujo que representa el proceso de solidificación eutéctica.

En términos cualitativos, puede decirse que, alcanzada la denominada *temperatura eutéctica* (T_E), la solución líquida de partida (con una composición muy específica) se encontrará *sobresaturada* tanto del componente A como del B, por lo que, a poco que la temperatura descienda algo más, podrán formarse tanto cristales ricos en A (S_1) como ricos en B (S_2). Si un cristal de sólido S_1 consigue nuclear, el líquido de su inmediata vecindad quedará sobresaturado de B, lo que favorecerá la formación de cristales de S_2. Cuando esto suceda, el líquido quedará sobresaturado en A, lo que desencadenará de nuevo la solidificación de cristales de S_1 en su entorno, y así sucesivamente. La formación del sólido eutéctico es, pues, una secuencia acoplada y automantenida. El diagrama de flujo de la Figura 9.6 esquematiza el anterior argumento.

¿Cómo modelar teóricamente este curioso comportamiento? Para este propósito, tal como se hizo en el capítulo anterior, conviene pensar en términos energéticos. Desde este punto de vista, la segregación descrita es consecuencia de que, a temperaturas por debajo de T_E, la formación de un único sólido no es la situación más estable (esto es, la de menor energía libre posible). La estructura eutéctica (sea cual sea esta) representa un mínimo en la suma de dos contribuciones: la reducción de energía libre que se consigue con la solidificación de las dos fases segregadas y el excedente de energía que introducen las interficies S_1-S_2. Veámoslo, para el caso concreto de la estrucura laminar.

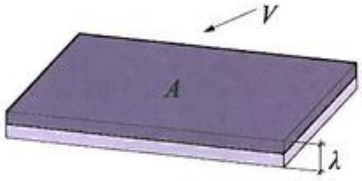


Figura 9.7. El área interficial que se origina cada vez que solidifica un volumen V, como el representado, vale $2A$, si se desprecian las áreas de las caras laterales. Este valor surge del siguiente cómputo: $\frac{1}{2}A$ (de la base superior) + A (de la interficie intermedia) + $\frac{1}{2}A$ (de la base inferior) = $2A$. Como el volumen puede calcularse a través de $V = A\lambda$, el área interficial total, por tanto, será igual a $2V/\lambda$.

Para esta estructura, un sencillo cálculo geométrico conduce a que el área interficial S_1-S_2 creada cuando solidifica un volumen V es igual a $(2V/\lambda)$, donde λ es el espaciado interlaminar (Figura 9.7).

Por otro lado, de acuerdo con la Expresión (8.8) del capítulo anterior, la variación de energía libre por unidad de volumen solidificado a la temperatura T $(T < T_E)$ puede expresarse como $\Delta g \approx \Delta h_E \Delta T / T_E$, siendo ΔT el grado de subenfriamiento $(\Delta T = T_E - T)$ y Δh_E, la entalpía de solidificación por unidad de volumen a la temperatura T_E (en J/m³). Por lo tanto, para un subenfriamiento ΔT, la variación total de energía libre cuando solidifica un volumen V se calculará como:

$$\Delta G = V\left(\frac{\Delta h_E \Delta T}{T_E}\right) + \frac{2V}{\lambda}\gamma_{12} \qquad (9.2)$$

donde γ_{12} es la energía interficial entre los sólidos S_1 y S_2 (en J/m²).

Puede encontrarse un espaciado interlaminar mínimo, λ_{min}, que garantice que el exceso de energía interficial se compense exactamente con la reducción de energía debida al cambio de estado (solidificación), esto es, que $\Delta G = 0$. (Valores inferiores de este espaciado interlaminar mínimo harían que ΔG fuera mayor que 0, por lo que no serían posibles. Pero sí lo serían, en cambio, valores superiores). Así pues, haciendo $\Delta G = 0$ en la Expresión (9.2), se llega a que:

$$\lambda_{min} = \frac{-2\gamma_{12}T_E}{\Delta h_E \Delta T} \qquad (9.3)$$

que es un valor positivo puesto que Δh_E es negativo. Además, cuando $\Delta T = 0$, esto es, cuando $T = T_E$, entonces $\lambda_{min} \to \infty$, lo que quiere decir que no puede formarse el eutéctico a menos que exista cierto grado de subenfriamiento.

Ejercicio resuelto 9.1

Una aleación de 61.9Sn-38.1Pb (porcentaje en masa), con densidad de 9.34 g/cm³, tiene microestructura eutéctica y funde a la temperatura eutéctica T_E de 183 °C. Si una muestra de dicha aleación se subenfría 1.1 °C por debajo de T_E, calcule el espesor laminar mínimo.

Datos: $\gamma_{Pb\text{-}Sn} = 2\cdot10^{-5}$ J/cm², calor latente molar de fusión = -1.1 kJ/mol, M(Pb) = 207.19 g/mol y M(Sn) = 118.69 g/mol.

9.2.3. Velocidad de crecimiento

Estamos ahora en disposición de poder abordar con qué velocidad se produce el crecimiento de las laminillas. Para que el sólido eutéctico pueda crecer en el seno del líquido, átomos de este han de perder energía —subenfriarse— e incorporarse al sólido. Es lógico suponer, entonces, que la velocidad de avance de la frontera sólido-líquido, v, ha de ser proporcional al grado de subenfriamiento, ΔT. Esto es que:

$$v = a_1 \Delta T \tag{9.4}$$

siendo a_1 un factor de proporcionalidad.

Como, además, durante la solidificación del eutéctico ha de producirse una redistribución de los átomos de A y B en el líquido próximo al frente de solidificación (Figura 9.8), la difusión en el líquido debe jugar un papel importante.

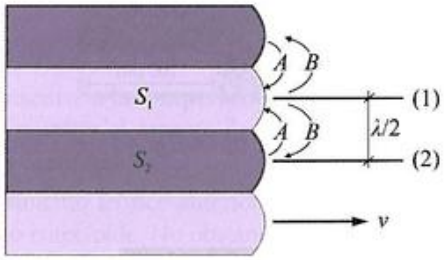


Figura 9.8. Fenómenos de interdifusión que tienen lugar en el líquido situado en el frente del sólido eutéctico.

Si entre los planos (1) y (2) de la Figura 9.8, que están separados una distancia $\lambda/2$, se establece una diferencia de concentración ΔC, la velocidad de avance del frente (v) debería ser directamente proporcional al flujo difusivo lateral que permite la redistribución atómica. Dicho flujo, según la *primera ley de Fick*, será igual a $D\cdot\Delta C/(\lambda/2)$, siendo D la difusividad en el líquido (la menor de la de ambos componentes), por lo que la velocidad del frente debería expresarse, considerando también la influencia del grado de subenfriamiento, como:

$$v = a_2(\Delta T)\left(D\frac{\Delta C}{\lambda}\right) \tag{9.5}$$

siendo a_2 otro factor de proporcionalidad. Por otro lado, la diferencia de concentración ΔC debe ser tal que si $\lambda \to \lambda_{min}$, entonces $\Delta C \to 0$. Esto es así porque λ_{min} fue calculado imponiendo la condición de equilibrio, y bajo tal estado no pueden existir diferencias de concentración, pues desencadenarían flujos difusivos que violarían el estado de equilibrio. Suele emplearse la siguiente expresión:

$$\Delta C \approx \Delta C_0\left(1 - \frac{\lambda_{min}}{\lambda}\right) \tag{9.6}$$

donde ΔC_0 es la diferencia de concentración cuando $\lambda \to \infty$, esto es, la máxima diferencia de concentración admisible pues, alcanzada esta, sería inviable el crecimiento del tinglado eutéctico. Llevando esta expresión a la de v, en la Expresión (9.5), se obtiene, finalmente, que:

$$v = a_3 D\Delta T\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{\lambda_{min}}{\lambda^2}\right) \tag{9.7}$$

donde a_3 es otro factor de proporcionalidad, con valores típicos próximos a 0.1 K⁻¹.

Una conclusión importante es que, dado que la Expresión (9.7) es una ecuación de segundo grado en λ, para un mismo grado de subenfriamiento, pueden ser posibles dos combinaciones de los valores de v y λ. Es imposible, por tanto, predecir el espaciado que será observado conociendo únicamente el grado de subenfriamiento. Sí podrá estimarse, no obstante, el valor del espaciado que maximiza la velocidad de crecimiento, λ_M. Dicho valor puede calcularse, como en otras ocasiones, evaluando la derivada $dv/d\lambda$ e igualando a cero, esto es:

$$\left.\frac{dv}{d\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_M} = a_3 D\Delta T\left(-\frac{1}{\lambda_M^2} + \frac{2\lambda_{min}}{\lambda_M^3}\right) = 0 \tag{9.8}$$

de donde se desprende que $\lambda_M = 2\lambda_{min}$. Resulta bastante habitual que la solidificación se lleve a cabo bajo condiciones en las que $\lambda = \lambda_M$, de modo que la velocidad de avance se expresará como:

$$v = \frac{a_3 D\Delta T}{4\lambda_{min}} \tag{9.9}$$

La expresión de ΔT puede obtenerse despejando de la Expresión (9.3):

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

$$\Delta T = \frac{-2\gamma_{12}T_E}{\Delta h_E \lambda_{min}} \qquad (9.10)$$

resultado que, introducido en la Expresión (9.9), conduce a:

$$v = \frac{-a_3 D\gamma_{12}T_E}{2\lambda_{min}^2 \Delta h_E} = \frac{-2a_3 D\gamma_{12}T_E}{\lambda_M^2 \Delta h_E} \qquad (9.11)$$

esto es:

$$v\lambda_M^2 = \frac{-2a_3 D\gamma_{12}T_E}{\Delta h_E} \qquad (9.12)$$

que es la ecuación que rige el avance del frente de crecimiento del sólido eutéctico en el seno del líquido.

El miembro de la derecha de la Expresión (9.12) es constante para un determinado sistema y suele tomar valores del orden de 10^{-16} m³/s. Así que puede escribirse $v \approx 10^{-16}/\lambda_M^2$. Resulta, pues, que la velocidad es inversamente proporcional al cuadrado del espaciado interlaminar, de modo que un crecimiento más rápido lleva a un espaciado más fino.

La mayoría de los sistemas eutécticos crecen con espaciados interlaminares uniformes, correspondientes al valor λ_M. Sin embargo, no siempre ocurre así y algunos eutécticos muestran un amplio rango de espaciados, con un valor medio bastante superior al de λ_M. Esto es debido a que al menos una de las fases del sólido eutéctico tiene direcciones de crecimiento preferente. Este crecimiento anómalo puede ser evitado mediante la adición de impurezas, que «envenenan» los lugares de nucleación potencial, anulando la preferencia de ciertas direcciones y favoreciendo un crecimiento más isótropo. En la Figura 9.9, se muestra el crecimiento de una estructura eutéctica anómala.

Existe otro efecto anómalo todavía más pronunciado, que consiste en que el sólido eutéctico no solidifica como una mezcla bifásica. Esto sucede, principalmente, cuando la fracción de volumen de una de las fases es muy pequeña y existe una fase de las que componen el eutéctico que ha cristalizado previamente en el seno del líquido. El líquido no forma laminillas, sino que se segrega y parte de este cris-

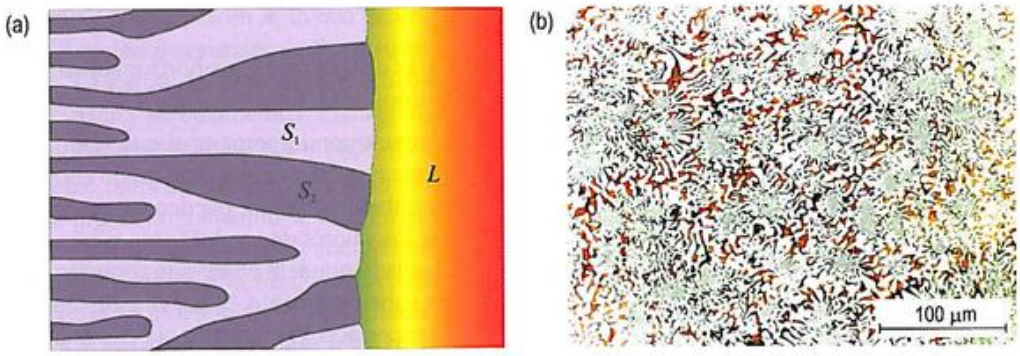


Figura 9.9. (a) Representación esquemática del crecimiento anómalo de una estructura eutéctica laminar. (b) Micrografía óptica de una aleación Cu-8.3P moldeada en arena que muestra un crecimiento anómalo del eutéctico laminar.

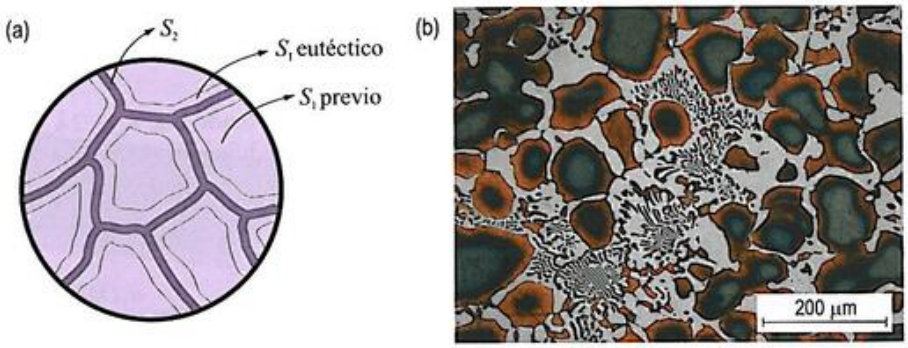


Figura 9.10. (a) Representación esquemática de la formación de un eutéctico divorciado. (b) Micrografía óptica de una aleación Cu-4.5P que muestra el crecimiento de una estructura eutéctica divorciada (zona inferior derecha de la micrografía), así como la aparición de un eutéctico anómalo (zona central de la micrografía).

taliza heterogéneamente sobre la fase previa ya existente[2], aumentándola de tamaño. El líquido restante se solidifica y forma una fase continua, tal como se muestra en la Figura 9.10. La microestructura así obtenida se denomina **eutéctico divorciado**.

Ejercicio resuelto 9.2

Para un determinado sistema, se ha estudiado con detalle el movimiento de avance de la frontera de solidificación eutéctica y se ha encontrado que se cumple que $v\lambda_M^2 = 10^{-16}$ m³/s.

a) Determine a qué grado de subenfriamiento deberá estar sometido el sistema para que la velocidad de avance sea de $7.1 \cdot 10^{-5}$ m/s.

b) Si quisiera duplicarse la velocidad de avance, indique qué grado de subenfriamiento sería necesario. Suponga que el espaciado interlaminar es, en todos los casos, igual al espaciado λ_M.

Dato: $\gamma_{12} T_E / \Delta h_E = -8.95 \cdot 10^{-6}$ K·m.

9.2.4. La variante eutectoide

Similar a la transformación eutéctica, la denominada **transformación eutectoide**, es también una transformación que involucra tres fases, pero que, a diferencia de aquella, sucede completamente en estado sólido. En el lenguaje de las reacciones, puede expresarse como:

$$S_1 \rightarrow S_2 + S_3 \qquad (9.13)$$

lo que transcurre a la **temperatura eutectoide** ($T_{E'}$). La Figura 9.11 muestra el aspecto de una morfología eutectoide laminar en el sistema Fe-C.

El tratamiento teórico anterior es igualmente aplicable al crecimiento eutectoide. No obstante, como los fenómenos difusivos implicados han de llevarse a cabo en estado sólido, el valor de la constante de difusividad, D, será varios órdenes de magnitud más pequeña (la difusión en estado sólido es típicamente unas 10^4 veces más lenta que en el estado líquido). Esto se compensa parcialmente por un valor más pequeño de Δh_E, para la transformación de estado sólido, por lo que el producto $v\lambda^2$ toma, finalmente, valores típicos de unos 10^{-18} m³/s frente a los 10^{-16} m³/s característicos de la eutéctica.

[2] Como se verá en el Capítulo 10, la existencia de esa fase previa (que denominaremos *preeutéctica* o *primaria*) es lo habitual. Solo para una composición muy concreta (que se denomina *composición eutéctica*), el líquido se transforma directamente en los dos sólidos que constituyen la mezcla eutéctica.

Figura 9.11. Imagen de microscopía óptica de un acero forjado del 0.77 % C que muestra la estructura de láminas característica resultante de la transformación eutectoide.

9.2.5. Aspectos cinéticos

Aunque el sólido eutéctico o eutectoide está formado por dos fases y no por una, puede emplearse la ley de Avrami para describir su evolución. La fracción volumétrica transformada se referirá ahora a la fracción de mezcla eutéctica o eutectoide, considerada en su conjunto. Esto es posible porque dichas mezclas se originan como un todo y sus dos fases constituyentes no pueden crecer independientemente la una de la otra (forman lo que se denomina un **microconstituyente**).

9.3. Transformaciones de precipitación[3]

Para cualquier sistema con más de un componente, la solubilidad de uno de ellos en otro (ya sea en estado líquido o sólido) es siempre función de la temperatura. Una consecuencia inmediata de este hecho es que, durante el enfriamiento de un sistema, antes o después, sus fases líquidas o sólidas deberán variar su composición mediante la salida de ciertos átomos, que tenderán a agruparse formando cristales de un sólido que suele llamarse **precipitado**. Este *precipitado* no tiene por qué estar formado exclusivamente por átomos del soluto (o solutos), sino que también puede contener átomos del disolvente y formar una solución sólida, o tal vez un compuesto. El fenómeno descrito es perfectamente posible tanto en estado líquido como en estado sólido. Matemáticamente:

[3] También llamadas *reacciones de precipitación*.

$$L \rightarrow L + S(\downarrow) \tag{9.14}$$

$$S_1 \rightarrow S_1 + S_2(\downarrow) \tag{9.15}$$

En los líquidos, el sólido formado normalmente decanta y cubre el fondo del recipiente contenedor, es decir, *precipita*; de ahí el nombre que reciben estas transformaciones (Figura 9.12a). En los sólidos, el precipitado crece normalmente por nucleación heterogénea en los límites de grano del sólido anfitrión (matriz), o en torno a cualesquiera otros defectos que allí estuvieran presentes (Figura 9.12b).

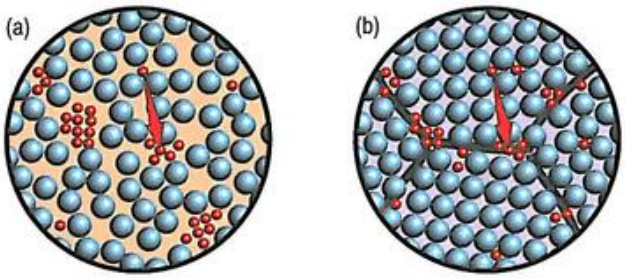


Figura 9.12. Precipitación en el seno de: (a) un líquido y (b) un sólido. Por simplicidad, se ha supuesto que las partículas precipitadas están constituidas por átomos de un único componente.

Como se ha dicho antes, la causa que desencadena la precipitación es la reducción de la solubilidad asociada a la disminución de la temperatura. En términos energéticos, esto significa que, cuando la temperatura disminuye demasiado, la solución inicial (líquida o sólida) se vuelve inestable, lo que fuerza a la segregación atómica.

9.3.1. Precipitación en estado líquido

Para precisar ideas, supongamos, por ejemplo, un líquido constituido por dos componentes, A y B, en cuyo seno precipitará un único sólido, que es una solución sólida de A y B. Si se disminuye la temperatura del líquido, llegará un momento en el que dicha solución se hallará completamente *saturada*[4], lo que quiere decir que, si el enfriamiento continúa, fuera cual fuera el componente mayoritario en el líquido de partida, comenzará a precipitar una solución sólida que, en relación al líquido, es más rica en aquel componente con mayor tendencia a solidificar, esto es, con mayor temperatura de fusión[5]. En el caso de que $T_F(B) > T_F(A)$, la aparición de esta solución, con exceso por ejemplo de componente B, hace que el líquido se enriquezca en el componente A. A medida que la temperatura desciende, el sólido precipitado no solo irá aumentando en cantidad, sino que también irá adecuando su composición (mediante difusión) hacia un mayor contenido de componente A. Esto es así debido a que la temperatura estará cada vez más próxima a $T_F(A)$, lo que hace aumentar la tendencia de los átomos de A a pasar al estado sólido. En todo caso, la solución sólida formada seguirá siendo más rica en B que el líquido original. Lógicamente, dichas composiciones solo se igualarían en el caso de que todo el líquido llegara a transformarse por completo. Justo antes de llegar a este punto, el sistema estaría constituido por una solución sólida muy abundante, y de composición próxima a la del líquido original, y una exigua cantidad de líquido, cuya composición

[4] Esto es, el disolvente, el componente en mayor proporción, será incapaz de albergar más átomos de soluto.

[5] En rigor, el componente con mayor tendencia a la solidificación es aquel que posee mayor entalpía de fusión. Dado que las entropías de fusión, en general, suelen ser muy parecidas en magnitud y como $\Delta h_F = \Delta_{S_F} \cdot T_F$, se deduce que, si T_F aumenta, también debe hacerlo Δh_F.

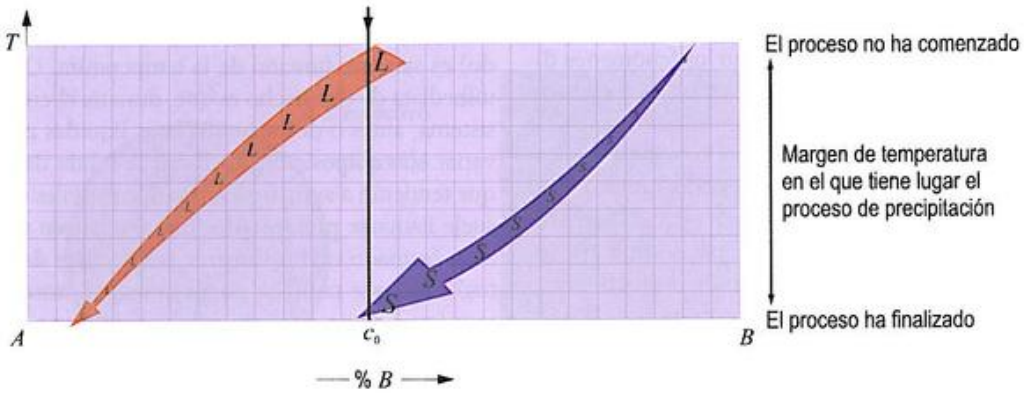


Figura 9.13. Precipitación de un sólido en el seno de un líquido a medida que desciende la temperatura, asumiendo que la temperatura de fusión de B es mayor que la de A y para una aleación A-c_0 % B. En la cuadrícula representada, las temperaturas disminuyen de arriba a abajo y las composiciones (entendidas estas, por ejemplo, como el porcentaje atómico de B presente) aumentan de izquierda a derecha. El tamaño de las letras S y L indica, *grosso modo*, la cantidad de cada fase.

sería, dado que $T_F(B) > T_F(A)$, más rica en el componente A. La Figura 9.13 ilustra esquemáticamente el proceso descrito.

Si el sólido que precipita fuera un compuesto, el trasiego de átomos hacia la partícula precipitada habría de seguir las proporciones estrictas marcadas por la estequiometría del mismo. Se entiende que, en estos casos, como el sólido precipitado no puede variar su composición, nunca podría llegar a igualarse a la composición original del líquido, por lo que solo una cierta fracción de líquido puede transformarse según el proceso descrito de precipitación. En cualquier caso, cuando la temperatura disminuye, la solidificación ha de producirse, pero el líquido restante lo hará según algún otro tipo de transformación.

En cualquier caso, si el líquido llega a consumirse por completo, el precipitado ocupará todo el sistema y podrá decirse, sin rubor, que *el líquido ha solidificado*. Esta forma de hablar es perfectamente legítima, pero no debe llevar a engaño: a diferencia del proceso de solidificación de un componente puro, estudiado en el capítulo anterior, y a diferencia de la transformación eutéctica, estudiada en el apartado anterior, la transformación aquí descrita se ha producido en toda una franja de temperaturas y no a una temperatura concreta. Esto quiere decir que no es invariante y que se produce sin el concurso de calor latente alguno. De este modo, tal como se muestra en la Figura 9.14a, la curva de enfriamiento de un sistema que experimenta precipitación no presentará el característico tramo horizontal.

¿A qué se debe esto? Ya se dijo en el Apartado 8.5 del capítulo anterior, que el calor latente surgía como consecuencia de la existencia de una fuerte variación en la entropía del sistema a la temperatura de transformación. Esto es, precisamente, lo que no ocurre en este caso: la variación de entropía que se produce durante la precipitación es insuficiente para contrarrestar la extracción de calor durante el enfriamiento.

Dado que la transformación no es invariante, los aspectos cinéticos pierden relevancia porque ya no estarán dictados por la naturaleza del sistema, sino por la velocidad de enfriamiento elegida. Desde luego, no es aplicable la ley de Avrami puesto que el proceso no es isotermo, aunque sí deben operar en él los mecanismos habituales de nucleación y crecimiento.

Si nuestro sistema está formado por dos componentes (A y B), puede definirse, en cada instante, la *composición* del líquido o del sólido presentes como la fracción atómica de átomos de la especie B, por ejemplo. Si el líquido original tenía una composición c_0 y, en un instante determinado, las composiciones del sólido precipitado y del líquido restante son c_S y c_L, respectivamente, entonces la fracción atómica de sólido, x, puede calcularse sabiendo que:

$$c_0 = xc_S + (1-x)c_L \tag{9.16}$$

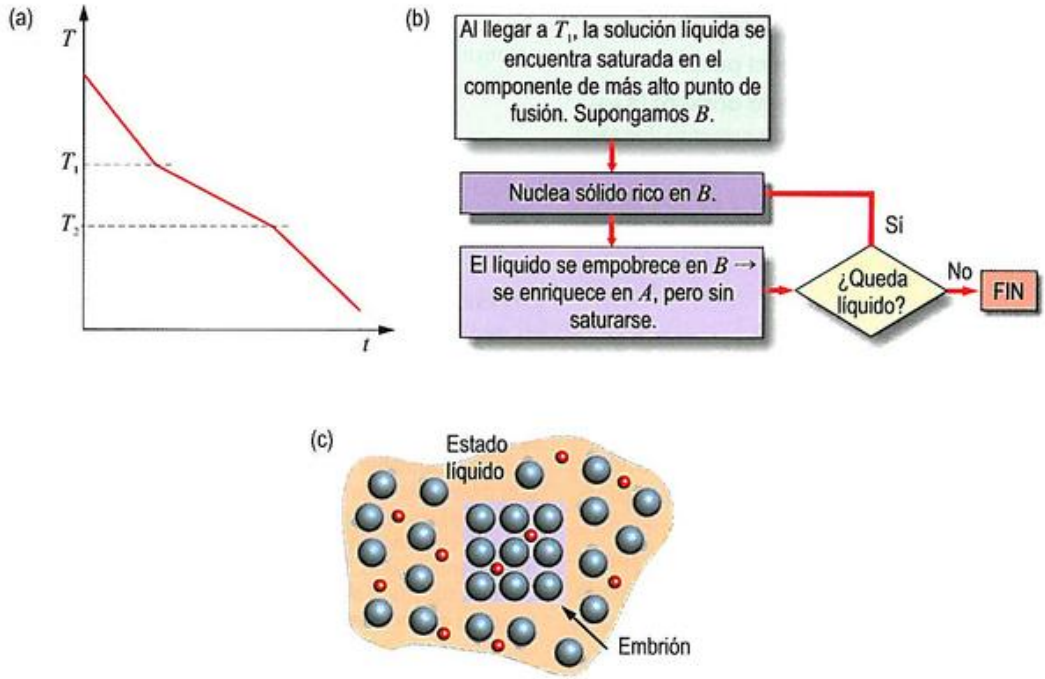


Figura 9.14. (a) Curva de enfriamiento obtenida a partir de un sistema en el que tiene lugar una precipitación del tipo $L \rightarrow L + S(\downarrow)$. Para temperaturas superiores a T_1, el sistema es todo líquido; entre T_1 y T_2, se produce la precipitación del sólido S, y, para temperaturas menores de T_2, los precipitados han crecido tanto que el sistema ya ha solidificado por completo. Compárese con la gráfica de la Figura 8.9, correspondiente a una transformación invariante. (b) Diagrama de flujo que esquematiza el proceso de precipitación. (c) Formación de un embrión de la fase precipitada.

© Ediciones Paraninfo

de donde, reordenando, se obtiene que[6]:

$$x = \frac{c_0 - c_L}{c_S - c_L} \tag{9.17}$$

Así pues, si se conoce cómo varían las composiciones de ambas fases en función de la temperatura, es decir, si se conocen sus solubilidades, $c_L(T)$ y $c_S(T)$, y, además, cuál es el régimen de enfriamiento, esto es, cómo disminuye la temperatura con el tiempo, $T(t)$, puede determinarse cómo varía la fracción de sólido con el tiempo, $x(t)$. En esta simplificada descripción, está ignorándose, obviamente, el retraso que introduce el hecho de que la solidificación ha de llevarse a cabo mediante el concurso de fenómenos de nucleación, por lo que, lógicamente, habrá de existir cierto periodo de incubación.

Ejercicio resuelto 9.3

Una aleación de cobre y níquel, con el 40 % atómico en Ni, solidifica entre las temperaturas de 1548 K y 1473 K. Sabiendo que el calor específico molar de dicha aleación varía con la temperatura según:

$$c_p(T) = \left(23.64 + 6.53 \cdot 10^{-3}\, T\right)\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

a) Calcule la variación de entropía que se produce durante la solidificación de dicha aleación y compárela con los correspondientes valores que se producen en la solidificación del cobre y del níquel puros.

b) Determine asimismo el calor liberado durante la solidificación de la aleación. Utilice en sus cálculos las siguientes expresiones: $c_p = dH/dT$ y $dS = (c_p/T)dT$.

Datos: Calores latentes de fusión: L_F(Cu) = 13.02 kJ/mol y L_F(Ni) = 17.16 kJ/mol. Temperaturas de fusión: T_F(Cu) = 1356.4 K y T_F(Ni) = 1726 K.

9.3.2. Precipitación en estado sólido

En el caso de la precipitación en estado sólido, la difusividad atómica de los componentes A y B dependerá de la naturaleza del sólido original, por lo que el efecto de las temperaturas de fusión de A y B no resultará tan explícito en la determinación de la composición de la nueva solución sólida formada. No obstante, el proceso puede describirse de manera muy similar al caso del estado líquido.

Hay, sin embargo, un caso que nos interesa especialmente por su utilidad práctica en la tecnología de los materiales. Imaginemos una solución sólida de los componentes A y B. Dado que la precipitación requiere la intervención de los fenómenos de nucleación y crecimiento, siempre será posible inhibir la descomposición de la solución sólida de partida que acarrea la precipitación haciendo descender bruscamente la temperatura. Si este es el caso, podría obtenerse una solución sólida sobresaturada en la que rápidamente se desencadenarán procesos de precipitación, aun cuando la temperatura se mantuviera constante. Esta es la situación que resulta interesante, por lo que conviene predecir cómo crece con el tiempo el tamaño de las partículas de precipitado, ya que de este dependen propiedades macroscópicas del material, como, por ejemplo, su dureza.

Supongamos una solución sólida de A sobresaturada en B en la que se está produciendo la precipitación de una fase P[7] (Figura 9.15). El crecimiento de las partículas de fase precipitada requiere la difusión de átomos de B del entorno de la partícula hacia el interior de la misma, hasta una concentración c_P. La concentración, c_M, de B en la fase M (matriz), que rodea a la partícula y que está en equilibrio con ella, es mucho menor que la composición media inicial de M, c_0. Por lo tanto, existirá un gradiente de concentración, dc/dr en la fase M, tal como se indica en la Figura 9.15.

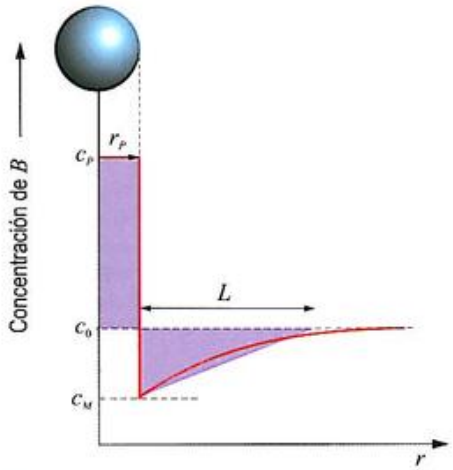


Figura 9.15. Perfil de concentración en el entorno próximo a una partícula esférica (de fase P) que está precipitando. En el interior de la partícula, la concentración se supone constante (c_P). Fuera de ella, el perfil varía gradualmente hasta el valor medio inicial c_0 (valor de fondo), según muestra la línea roja. La hipotenusa del triángulo rectángulo sombreado representa una aproximación lineal a dicho perfil. Para que la masa se conserve, las áreas $(c_P - c_0)r_P$ y $\frac{1}{2}(c_0 - c_M)L$ han de ser aproximadamente iguales. De este modo, L representaría la distancia, medida desde la superficie de la partícula, a la cual la composición puede considerarse prácticamente igual a la del fondo.

[6] Como veremos en el Capítulo 10, esto no es más que la denominada *regla de la palanca*.

[7] Como se verá en el Capítulo 12, el proceso aquí analizado recibe el nombre de *maduración* o *envejecimiento* y es de importancia capital para el endurecimiento de ciertas aleaciones como las de aluminio.

Según la *primera ley de Fick*, estudiada en el Capítulo 7, el flujo difusivo de átomos de *B* hacia la partícula, ocasionado por este gradiente, vendría dado por:

$$J = D\left|\frac{dc}{dr}\right| \tag{9.18}$$

La conservación de la masa requiere que *el número de átomos de B que salen de la matriz por unidad de tiempo ha de ser igual al número de átomos de B que se incorporan a la partícula y la hacen crecer*. La primera cantidad se calcula sencillamente multiplicando el flujo atómico descrito en la Expresión (9.18) por el área externa de la partícula, o sea, $(4\pi r_P^2)D\,dc/dr$. Para calcular la segunda cantidad, hay que multiplicar la diferencia entre las concentraciones en la superficie de la partícula (c_P, que se supone, además, igual a la del interior) y la concentración inicial de la matriz (c_0) por la rapidez con la que varía el volumen de la partícula por unidad de tiempo[8], esto es, $(4\pi r_P^2)dr_P/dt$.

De este modo, igualando ambas cantidades y tras cancelar los factores $(4\pi r_P^2)$, obtenemos:

$$D\frac{dc}{dr} = (c_P - c_0)\frac{dr_P}{dt} \tag{9.19}$$

(compruébese que ambos miembros son dimensionalmente idénticos).

A la vista de la Figura 9.15, el gradiente de concentración en la fase *M*, suponiéndolo lineal, puede aproximarse por la expresión:

$$\frac{dc}{dr} \approx \frac{(c_0 - c_M)}{L} \tag{9.20}$$

Y como, por otro lado, para que la masa se conserve, ha de cumplirse que los átomos de *B* que pasan a *P* han de provenir de la fase *M*:

$$(c_P - c_0)r_P \approx \tfrac{1}{2}(c_0 - c_M)L \tag{9.21}$$

Despejando de aquí *L* y sustituyendo en la Expresión (9.20), se llega a que:

$$\frac{dc}{dr} \approx \frac{(c_0 - c_M)^2}{2r_P(c_P - c_0)} \tag{9.22}$$

Asumiendo esta aproximación, la Expresión (9.19) puede reescribirse como:

$$\frac{D}{2r_P}\frac{(c_0 - c_M)^2}{(c_P - c_0)} = (c_P - c_0)\frac{dr_P}{dt} \tag{9.23}$$

o bien:

$$2r_P dr_P = D\left(\frac{c_0 - c_M}{c_P - c_0}\right)^2 dt \tag{9.24}$$

Finalmente, integrando con la condición inicial $r_P = 0$, para $t = 0$, se obtiene que el radio de la partícula de precipitado crece con el tiempo de acuerdo con:

$$r_P(t) = \left(\frac{c_0 - c_M}{c_P - c_0}\right)\sqrt{Dt} \tag{9.25}$$

Por otro lado, el ritmo de crecimiento vendrá dado por:

$$v_c(t) = \frac{dr_P}{dt} = \tfrac{1}{2}\left(\frac{c_0 - c_M}{c_P - c_0}\right)\sqrt{\frac{D}{t}} \tag{9.26}$$

De este modo, el radio de la partícula aumenta con el tiempo (proporcionalmente a $\sqrt{t}$) y el ritmo de crecimiento disminuye con el tiempo (inversamente proporcional a $\sqrt{t}$). El ritmo de crecimiento se enlentece aún más cuando los dominios de difusión se solapan, tal como se muestra en la Figura 9.16. En tal caso, cuando las distintas partículas

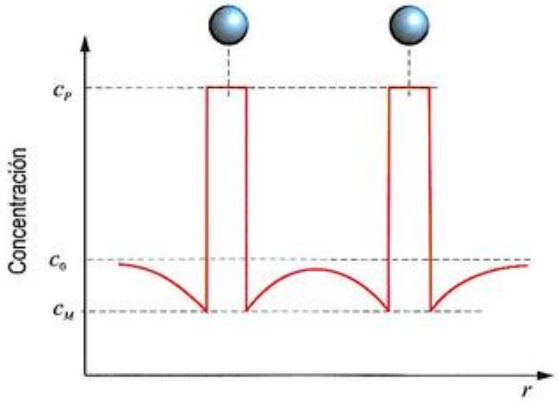


Figura 9.16. El solapamiento de los dominios de difusión de dos partículas ralentiza su crecimiento.

[8] Las concentraciones se expresan en átomos por unidad de volumen; así pues, si multiplicamos la diferencia de concentraciones (entre la superficie de la partícula y la del exterior) por la velocidad con la que varía el volumen de la partícula con el tiempo, lo que resulta es el número de átomos que se incorporan a la partícula por unidad de tiempo.

© Ediciones Paraninfo

precipitadas compiten entre sí para abastecerse de átomos y poder crecer, la Expresión (9.25) deja de ser válida y se hace ineludible apelar a la ley de Avrami (aplicable en este caso puesto que la temperatura es constante).

Pero los procesos de precipitación pueden llegar a ser bastante más complejos porque, a menudo, la nucleación homogénea no es despreciable y actúa en paralelo con la heterogénea. Dado que la heterogénea siempre resulta más fácil, esta será la predominante. Un efecto de la rápida nucleación en los límites de grano es que, a medida que las partículas de precipitado crecen, se produce un empobrecimiento paulatino de las regiones vecinas. Esto puede llegar a dejar una banda libre de precipitación a cada lado del límite de grano (Figura 9.17a). Sin embargo, si el enfriamiento es suficientemente lento, el crecimiento de las partículas originadas en los límites de grano empobrece tanto el interior que no es posible la nucleación homogénea. El resultado, tal como se esboza en la Figura 9.17b, dará lugar a unas grandes partículas de precipitado en los límites de grano y a una nula o escasa presencia en el interior.

Finalmente, conviene decir que las partículas de precipitado en el seno de la matriz no siempre tienen forma esférica. Frecuentemente, los precipitados tienen forma de laminilla o incluso de aguja y crecen a lo largo de direcciones cristalográficas de crecimiento privilegiado de la matriz. El resultado es una curiosa e intrincada maraña geométrica, denominada frecuentemente **estructura de Widmanstätten**[9] (Figura 9.17c).

Ejercicio resuelto 9.4

Suponga que una solución sólida de hierro que contiene un 0.08 % atómico de carbono es calentada hasta 727 °C y luego enfriada bruscamente hasta 400 °C. Se obtiene así una solución sólida sobresaturada, ya que la solubilidad del carbono en el hierro es de solo un 0.0011 % atómico a esta última temperatura. Manteniendo la muestra a dicha temperatura, se observa que comienzan a precipitar partículas de un compuesto que responde a la fórmula Fe_3C. Calcule el tiempo necesario que ha de transcurrir para que las partículas alcancen un radio medio de 100 nm.

Datos: $D_0 = 1.1 \cdot 10^{-6}$ m²/s y $Q_D = 87\,000$ J/mol.

[9] Dicho nombre proviene del conde Alois von Beckh Widmanstätten, quien al parecer observó, allá por 1808, esas estructuras en muestras procedentes de meteoritos (la estructura en este caso es el resultado del intercrecimiento de agujas de taenita y camacita, dos aleaciones de hierro y níquel). Como no llegó a publicar su descubrimiento, hoy día existen serias dudas acerca de la prioridad de tal hallazgo. Lo cierto es que el primero en publicarlo fue G. Thomson.

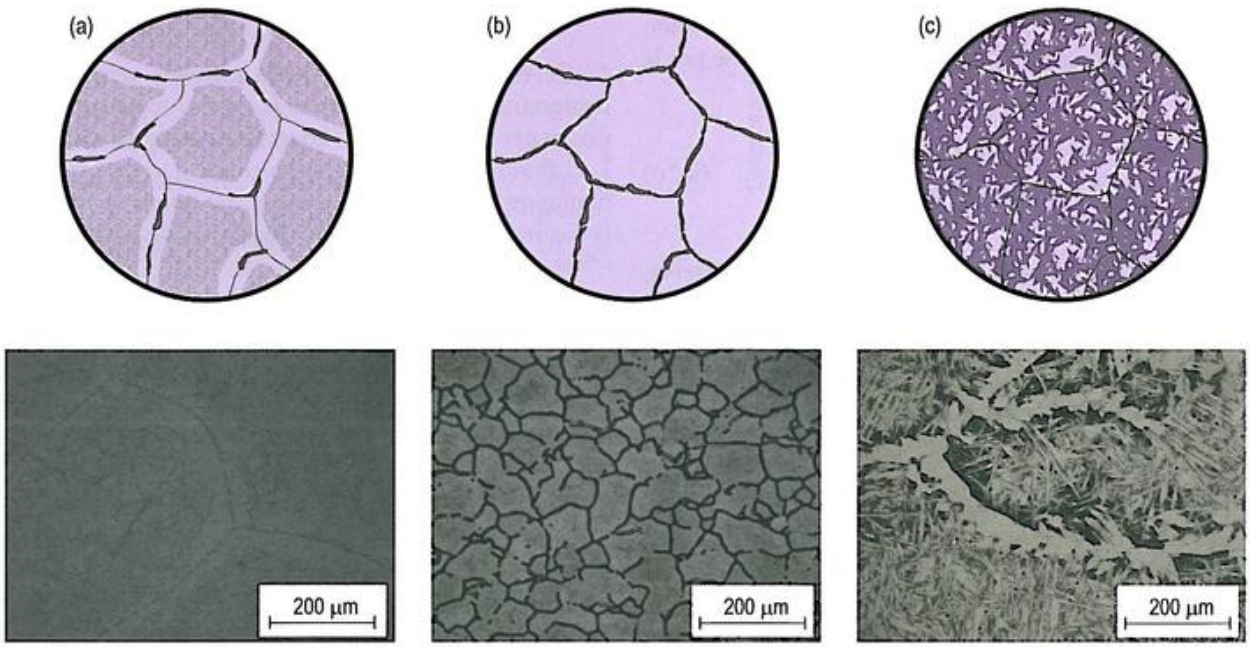


Figura 9.17. Tres tipos de precipitación. (a) Un ritmo de enfriamiento moderado puede propiciar tanto la nucleación heterogénea en los límites de grano como la nucleación homogénea en el interior de los granos. (b) En cambio, un ritmo de enfriamiento muy lento puede ocasionar que los precipitados solo se originen en los límites de granos. (c) Estructura de Widmanstätten: los pequeños segmentos representan las partículas de precipitado en forma de agujas que se alinean a lo largo de direcciones cristalográficas específicas de los cristales de la matriz.

9.4. Transformaciones monotéctica y monotectoide

Otra transformación de solidificación (en este caso, parcial) es la denominada **monotéctica**, en la cual una fase líquida que está siendo enfriada, al alcanzar la llamada **temperatura monotéctica**, T_M, se transforma en una fase sólida y en otra líquida, distinta de la inicial. Matemáticamente:

$$L_1 \rightarrow S + L_2 \tag{9.27}$$

La ecuación anterior puede despertar una duda: tanto L_1 como L_2 son soluciones líquidas de los componentes A y B, que difieren únicamente en su composición, ¿por qué entonces se las considera fases diferentes? Lo que mueve a considerarlas como fases distintas es que, a la temperatura T_M, ambas coexisten sin mezclarse y mantienen su entidad. El hecho de que las fases líquidas L_1 y L_2 sean diferentes y de que todo el proceso se realice a una misma temperatura (es decir, la transformación tenga carácter invariante) distingue este proceso del de precipitación, descrito en el Apartado 9.3, para el cual, de una sola fase líquida se segrega un sólido. La invariancia de la transformación monotéctica hay que buscarla nuevamente en la variación de entropía que, en este caso, sí cobra un gran valor a la temperatura T_M.

La transformación monotéctica aparece en aquellos sistemas que presentan líquidos no siempre miscibles y se explica porque, por debajo de cierta temperatura, el líquido L_1, que había sido hasta entonces una mezcla de átomos de los componentes del sistema, deja de ser estable y se segrega: los átomos de uno de sus componentes se agrupan formando cristales (el sólido S, que podría contener átomos del otro componente en solución sólida o ser un compuesto), en tanto que los átomos del otro componente siguen en estado líquido dando lugar al líquido L_2. Una posible interpretación atómica de la transformación monotéctica se ilustra en la Figura 9.18.

La transformación similar a la monotéctica, pero que se lleva a cabo completamente en estado sólido, se denomina, como cabría esperar, **monotectoide**. En esta reacción:

$$S_1 \rightarrow S_2 + S \tag{9.28}$$

En este caso, el sólido S_1 desempeña el mismo papel que el líquido L en la transformación monotéctica. El sólido S_1 puede ser, por ejemplo, una solución sólida de A y B, que dará lugar a esa misma solución sólida, aunque con distinta composición (S_2), y al sólido S, que consistirá en cristales de alguno de los componentes, A o B, o bien un compuesto (Figura 9.19). (Como antes, el que se considere a S_1 y S_2 fases distintas aun teniendo idéntica estructura cristalina, pero diferente composición, se debe a que ambas pueden existir simultáneamente).

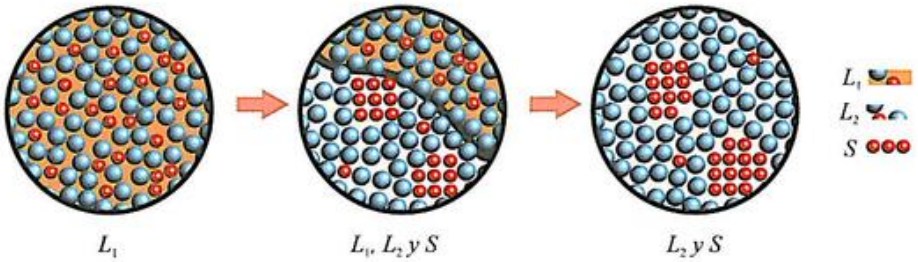


Figura 9.18. Representación esquemática de una transformación monotéctica, según la cual, a la temperatura monotéctica, un líquido L_1 se segrega para dar origen a otro líquido L_2 y a un sólido S. Para que los cristales de S puedan crecer, las regiones del líquido circundante deben empobrecerse en uno de sus componentes, de tal modo que dan lugar a un líquido (L_2) distinto del líquido matriz (L_1), que aún lo rodea. Ambos líquidos no se mezclan y conviven simultáneamente.

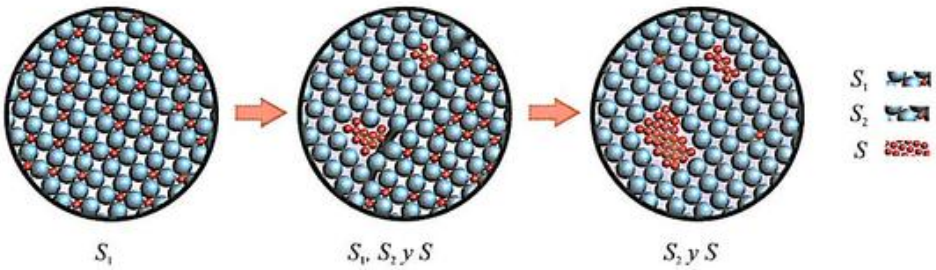


Figura 9.19. Representación esquemática de una transformación monotectoide, según la cual, a la temperatura monotectoide, una solución sólida S_1 se segrega para dar origen a otros dos sólidos diferentes, S_2 y S. Para que los cristales de S puedan crecer, con estructura cristalina distinta a S_1, las regiones circundantes deben empobrecerse en uno de sus componentes, de tal modo que dan lugar a un sólido (S) con estructura cristalina distinta a la de la solución sólida matriz (S_1), que aún lo rodea. La elección de soluciones sólidas intersticiales en la figura se debe solo a motivos de simplicidad.

© Ediciones Paraninfo

9.5. Transformaciones peritéctica y peritectoide

Las transformaciones de fase hasta ahora analizadas tienen la característica común de que parten de un único *reactivo* y dan lugar a un par de *productos*. Para las transformaciones que describiremos en este apartado, la situación se invierte, y dos reactivos dan lugar a un único producto.

9.5.1. Transformación peritéctica

La concurrencia en un sistema de una fase líquida y otra sólida puede dar lugar, bajo ciertas condiciones, a otra modalidad de solidificación que se denomina **transformación peritéctica**. Por medio de esta transformación invariante, un líquido que está siendo enfriado, al alcanzar la denominada **temperatura peritéctica**, T_P, reacciona con un sólido, S_1, para dar origen a otro sólido diferente, S_2 (como en otras transformaciones invariantes, las composiciones de L, S_1 y S_2 no podrán ser cualesquiera, sino solamente valores muy concretos). Se trata, pues, de otra forma de solidificación, aunque ciertamente extraña. En el lenguaje de la reacciones, la transformación peritéctica puede expresarse como:

$$L + S_1 \rightarrow S_2 \qquad (9.29)$$

La peculiaridad de este proceso tiene importantes repercusiones en la escala atómica. Supongamos un líquido (L), sometido a enfriamiento y en cuyo seno se encuentran dispersos núcleos del sólido que hemos llamado S_1 (Figura 9.20). Si este sistema está siendo enfriado, al alcanzar la temperatura peritéctica, T_P, las composiciones del líquido L y del sólido S_1 serán tales que los átomos del líquido comenzarán a reaccionar con los átomos que se hallan en la superficie del sólido S_1 y, como consecuencia de ello, se formará un nuevo sólido (S_2) que crecerá a modo de envoltura sobre los núcleos de S_1.

Puesto que la reacción no puede proseguir a menos que los átomos de L y de S_1 entren en contacto, para que el proceso prospere, debe producirse un flujo de átomos a través de la capa recién creada de sólido S_2[10]. Este flujo atómico puede involucrar a una sola especie de átomos o a varias, como se ilustra en la Figura 9.21. En cualquier caso, el ritmo de formación del nuevo sólido dependerá del ritmo con el que se produzca esta difusión. Esta restricción lleva a que, en las situaciones reales, a menudo, las transformaciones peritécticas no llegan a completarse, puesto que los ritmos de enfriamiento resultan demasiado rápidos comparados con la cinética de los procesos difusivos.

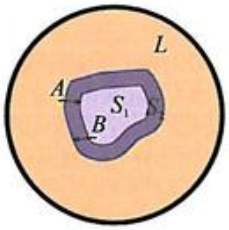


Figura 9.21. Representación esquemática que muestra los flujos atómicos involucrados en la transformación peritéctica $L + S_1 \rightarrow S_2$, donde S_1 representa un sólido rico en B, y S_2, un sólido rico en A. En un sistema formado por dos componentes A y B, para que la transformación progrese, puede ser necesario que se difundan átomos de A desde L a S_1 y átomos de B desde S_1 a L.

9.5.2. Aspectos cinéticos

Con algunas simplificaciones, es posible deducir una ley que exprese cómo crece con el tiempo la fracción volumétrica del sólido S_2. Supongamos un sistema formado por dos fases: líquido L y sólido S_1, tal que la fracción volumétrica de só-

[10] Algunos autores distinguen entre *reacción* y *transformación* peritéctica. Hablan de la primera cuando las tres fases presentes (L, S_1 y S_2) están en contacto mutuo (lo que sucede justo al comienzo del proceso), en tanto que reservan el término de *transformación peritéctica* al proceso que sigue, y que implica la difusión a través de la barrera que representa el sólido recién formado S_2. Aquí se emplearán indistintamente los términos reacción y transformación al referirse a la solidificación peritéctica.

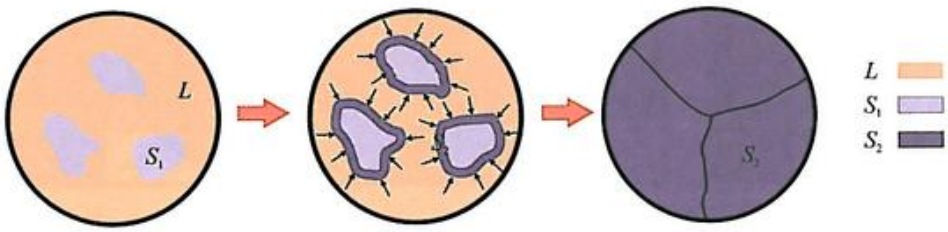


Figura 9.20. Principio de actuación de la transformación peritéctica. Alcanzada la temperatura de la transformación, los átomos del líquido L reaccionan con los átomos de la superficie del sólido S_1 y, como fruto, surge un nuevo sólido, S_2, que crece envolviendo al sólido S_1. La transformación se completa y se obtiene finalmente un material policristalino de S_2.

lido sea igual a ϕ_S^0. Supongamos, además, que las partículas de S_1 son esféricas, inicialmente con radio medio igual a R. A partir de ese instante, comenzará a formarse el sólido S_2 (Figura 9.22). Se ha encontrado que el ritmo de crecimiento del espesor (e) de la capa transformada es inversamente proporcional a dicho espesor (lo cual es lógico, puesto que los átomos tienen que recorrer esa distancia para que pueda continuar la reacción). Matemáticamente, escribiremos:

$$\frac{de}{dt} = \frac{k'\tilde{D}}{e} \tag{9.30}$$

siendo k' una constante adimensional (dependiente de la composición de las fases involucradas) y $\tilde{D}$ el coeficiente de interdifusión de los átomos implicados a través del sólido S_2, que, en primera aproximación, puede suponerse independiente de la composición de las fases implicadas.

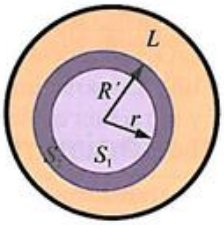


Figura 9.22. Partícula de sólido S_1 recubierta de sólido S_2, en el seno del líquido L. El radio externo de la partícula es R', mientras que el radio de la esfera aún no transformada es r. El radio inicial de la partícula, entonces sin la envoltura de S_2, tenía un valor de R intermedio entre r y R'.

La integración de (9.30) conduce a que $e(t) = k\sqrt{\tilde{D}t}$, una ley de tipo parabólico, relativamente frecuente y comprobada experimentalmente (obviamente, $k = \sqrt{k'}$). Si llamamos r al radio de sólido S_1 que aún no se ha transformado (Figura 9.22), este podrá calcularse como:

$$r = R' - k\sqrt{\tilde{D}t} \tag{9.31}$$

siendo R' el radio externo de la partícula. El valor de R' puede calcularse sabiendo que el volumen total de la partícula, $\frac{4}{3}\pi R'^3$, también puede calcularse como $\frac{4}{3}\pi r^3 + \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3)z$. El primer sumando de esta última expresión ($\frac{4}{3}\pi r^3$) corresponde al volumen todavía no transformado (S_1). El segundo sumando corresponde al volumen del sólido recién formado (S_2) y resulta de multiplicar el volumen de S_1 transformado, $\frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3)$, por el factor corrector z que representa la cantidad de volumen creado de S_2 por unidad de volumen transformado de S_1, esto es, lo que podríamos denominar *razón de volúmenes equivalentes*, $z = \Delta V_2/\Delta V_1$ (en general, z tomará valores mayores que 1). Con todo, se obtiene que:

$$R' = \sqrt[3]{r^3 + (R^3 - r^3)z} \tag{9.32}$$

y, a partir de las Expresiones (9.31) y (9.32), resultará:

$$r = \sqrt[3]{r^3 + (R^3 - r^3)z} - k\sqrt{\tilde{D}t} \tag{9.33}$$

Suponiendo, como se indicó, que, en la situación de partida, la fracción volumétrica de sólido era igual a ϕ_S^0, es posible conocer el volumen total del sistema (el representado en la Figura 9.22, que no variará a lo largo del proceso) puesto que $V_{tot} \cdot \phi_S^0 = \frac{4}{3}\pi R^3$, de donde, $V_{tot} = \frac{4}{3}\pi R^3/\phi_S^0$. Y, como, según se dijo anteriormente, el volumen de sólido S_2 en un instante t será igual a $V_2 = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3)z$, es posible calcular la fracción volumétrica transformada (x) sin más que dividir V_2 entre V_{tot}, esto es:

$$x = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(R^3 - r^3\right)z}{\frac{4}{3}\pi R^3/\phi_S^0} = \phi_S^0 z\left(1 - (r/R)^3\right) \tag{9.34}$$

de donde:

$$r = R\sqrt[3]{1 - x/(z\phi_S^0)} \tag{9.35}$$

que, combinada con la Expresión (9.33), conduce a:

$$t = \frac{R^2}{k^2\tilde{D}}\left[\sqrt[3]{1-(1-z)x/(z\phi_S^0)} - \sqrt[3]{1-x/(z\phi_S^0)}\right]^2 \tag{9.36}$$

El tiempo total necesario para completar la transformación puede obtenerse a partir de la Expresión (9.33) imponiendo que $r = 0$, esto es, $0 = R\sqrt[3]{z} - k\sqrt{\tilde{D}t_{final}}$, de donde:

$$t_{final} = \frac{R^2 z^{\frac{2}{3}}}{k^2\tilde{D}} \tag{9.37}$$

un tiempo del que a menudo no se dispone durante los enfriamientos a los que se ven sometidos los sistemas reales. A la vista de la Expresión (9.37), una forma equivalente de obtener t_{final} es imponiendo que $x = z\phi_S^0$ en la Expresión (9.36). Por esa misma razón, la Expresión (9.36) solo será válida para valores de x comprendidos entre 0 y $x_{final} = z\phi_S^0$, si el líquido no se agota antes. En la Figura 9.23, se representa la evolución de la **fracción transformada normalizada**, $x_R = x/x_{final}$, frente al tiempo, también normalizado, $t_R = t/t_{final}$, esto es:

$$t_R = z^{-\frac{2}{3}}\left[\sqrt[3]{1-(1-z)x_R} - \sqrt[3]{1-x_R}\right]^2 \tag{9.38}$$

© Ediciones Paraninfo

La conveniencia de esta normalización queda clara cuando uno se percata de que, con ella, tanto x_R como t_R toman valores comprendidos en el intervalo [0, 1].

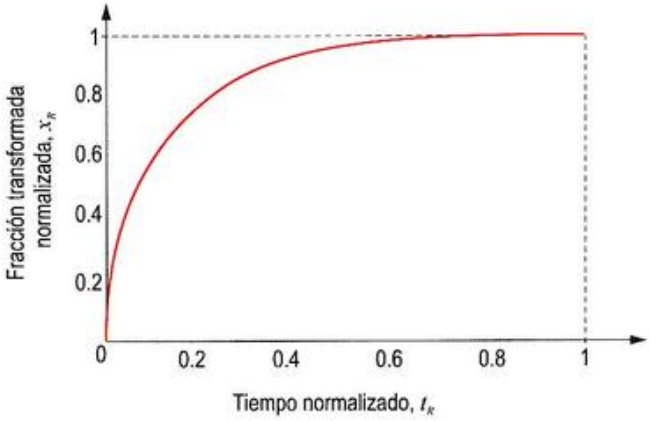


Figura 9.23. Evolución de la fracción volumétrica transformada en una transformación peritéctica. Como se aprecia, la curva no sigue el comportamiento predicho por la ley de Avrami; en especial, la curva no muestra periodo de incubación alguno, un resultado lógico si se tiene en cuenta que la transformación peritéctica analizada no requiere etapa de nucleación.

Ejercicio resuelto 9.5

Un sistema de dos componentes, A y B, que está constituido por dos fases, una líquida (L) y otra sólida (α), está siendo enfriado y sufre una transformación peritéctica $L + \alpha \rightarrow \beta$.

a) Con los datos proporcionados, calcule el tiempo que sería necesario esperar para que la reacción se consumara completamente.

b) Calcule igualmente el tiempo necesario para que la reacción alcance el 50 % de su desarrollo total.

Datos: Radio medio de las partículas de fase α = 10 μm, fracción inicial de fase α: 10 %, $k^2\tilde{D} = 3.7 \cdot 10^{-14}$ m²/s y z = 1.5.

9.5.3. La variante peritectoide

Tal como sucedía con la transformación eutéctica y la monotéctica, la transformación peritéctica de la Expresión (9.29) también tiene una variante que transcurre completamente en estado sólido, llamándose entonces **transformación peritectoide**. En este caso:

$$S_1 + S_2 \rightarrow S_3 \qquad (9.39)$$

La cinética de esta reacción todavía será más lenta, puesto que ahora todos los procesos difusivos tienen lugar en estado sólido. El tiempo requerido para completar la reacción, que igualmente puede calcularse con la Expresión (9.37), es todavía superior al habitual en las reacciones peritécticas, lo que quiere decir que las transformaciones peritectoides rara vez se completan en situaciones reales.

9.6. Transformaciones polimórficas

Ya se ha dicho en varias ocasiones que algunos materiales pueden presentarse bajo diferentes formas cristalinas dependiendo de las condiciones de presión y temperatura. Tal era el caso de algunos elementos metálicos como el hierro, el uranio, el titanio y el circonio, entre otros. Aunque el polimorfismo es relativamente raro en los metales, es bastante frecuente en los compuestos cerámicos. La sílice (SiO_2), por ejemplo, puede presentarse bajo siete formas cristalinas distintas. La circona (ZrO_2) adopta una estructura monoclínica por debajo de 1 100 °C, estructura tetragonal entre los 1 100 y los 2 370 °C, y estructura cúbica desde los 2 370 °C hasta su punto de fusión, a 2 700 °C.

Podemos definir una **transformación polimórfica** como una transformación de fase de primer orden (invariante) del tipo $S_1 \rightarrow S_2$, en la que S_1 y S_2 poseen idéntica composición, pero diferente estructura cristalina (así pues, las *transformaciones alotrópicas* son transformaciones polimórficas que sufren elementos puros). Por debajo de determinada temperatura (si se considera un proceso de enfriamiento), la fase S_1 deja de ser la más estable en beneficio de la fase S_2 (Figura 9.24). Se desencadenará entonces el proceso de nucleación de embriones de S_2 en el seno de S_1 y el proceso de crecimiento de dichos embriones.

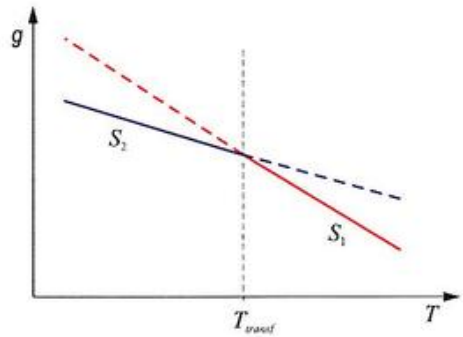


Figura 9.24. Energía libre por unidad de volumen frente a la temperatura para las fases sólidas S_1 y S_2. Los tramos discontinuos indican que la fase en cuestión no es la más estable para esas temperaturas. El punto de intersección de las dos rectas marca la temperatura a la cual tiene lugar la transformación. A la izquierda de esta temperatura, la fase más estable es la S_2 y, a la derecha, la S_1.

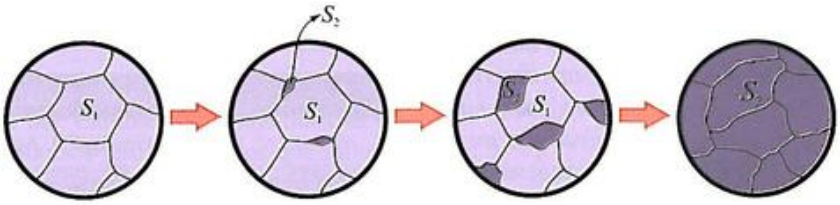


Figura 9.25. Secuencia de imágenes que ilustran las etapas de nucleación y crecimiento en la evolución de una transformación polimórfica $S_1 \rightarrow S_2$.

El proceso de nucleación será de naturaleza heterogénea, y los límites de grano y demás defectos presentes serán centros preferentes de nucleación (Figura 9.25). La evolución de fracción volumétrica de fase transformada seguirá la *ley de Avrami*, estudiada en el capítulo anterior.

Por último, hay que decir que los calores latentes asociados a las transformaciones polimórficas suelen ser unas cinco veces inferiores a los de fusión (y estos, a su vez, unas diez veces inferiores a los de vaporización).

9.7. Transformaciones martensíticas

Bajo el nombre de **transformaciones martensíticas**[11], se agrupan todas aquellas transformaciones de fase que transcurren sin difusión, por cizallado de la red cristalina de la fase original.

9.7.1. Aspectos generales

El mencionado proceso de cizallado implica desplazamientos atómicos muy pequeños, siempre inferiores al parámetro reticular de la fase original, por lo que la composición química no varía durante el cambio de fase, que, por otro lado, transcurre a una ingente velocidad (concretamente, a la velocidad del sonido en dicho material). Todo ello contrasta con lo que ocurre en las transformaciones de fase con difusión, en las que los átomos pueden recorrer distancias muy superiores a las dimensiones de la celdilla, variando así la composición local y aumentando el tiempo de ejecución. Además, el cizallado de la estructura en las transformaciones martensíticas trae consigo que el movimiento de los átomos sea coordinado, lo que contrasta con la aleatoriedad y descoordinación del movimiento atómico característico de la difusión.

Si una región esférica del material, que aún no ha sufrido transformación, sufre una deformación por cizalladura (Figura 9.26a), su desajuste con la matriz que lo rodea inducirá fuertes tensiones mecánicas, que pueden verse minimizadas, no obstante, si la región considerada (inicialmente esférica) adopta forma lenticular.

Las transformaciones martensíticas son muy complejas en sus detalles geométricos. A menudo, se recurre a la imagen simplificada del **modelo de Bain** para tratar de comprender el mecanismo de actuación de la transformación que tiene lugar en los aceros, en los que la denominada fase *austenita* (que es una solución sólida intersticial de C en Fe con estructura CCC) se transforma en fase *martensita* (otra solución sólida intersticial de C en Fe, pero con estructura tetragonal centrada en el interior, TCI). Según el modelo de Bain, una celdilla unidad de austenita se transforma en dos celdillas unidad de martensita (Figura 9.27). La dimensión c de la martensita es menor que la dimensión a_0 de la austenita y la dimensión a de la martensita es mayor que la dimensión $a_0/\sqrt{2}$ de la austenita. El resultado de todo ello es que el

[11] Los términos *martensítica* y *martensita* se acuñaron en honor del metalurgista alemán Adolf Martens.

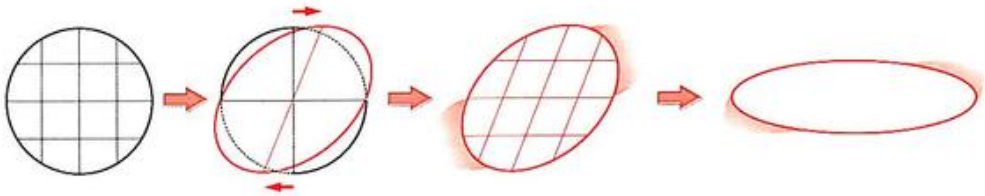


Figura 9.26. Descripción esquemática de cómo una deformación por cizallado puede cambiar el patrón cristalino de una pequeña región y cómo las tensiones mecánicas inducidas fuerzan al cambio de forma esférica a lenticular para minimizar sus efectos y su energía.

© Ediciones Paraninfo

material, tras la transformación, sufre una deformación neta, que es aproximadamente del 0.2 % (el valor exacto dependerá del contenido de carbono).

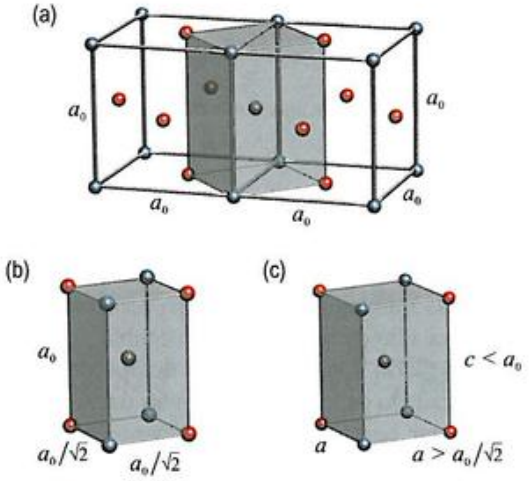


Figura 9.27. Distorsión de Bain que transforma la estructura CCC de la austenita en la estructura TCI de la martensita. En (a) se ha destacado una celdilla TCI que podría ser utilizada para describir la estructura de la austenita. Dicha celdilla se ha representado aisladamente en (b). El modelo de Bain presupone que una compresión en el eje Z, junto con expansiones en los ejes X e Y de la celdilla TCI representada en (b), conduce a la celdilla TCI de la martensita representada en (c).

Aunque, desde el principio, estuvo asociada a los aceros, la transformación martensítica no es exclusiva de estos. Aparece en metales puros como el Ti y el Co, en óxidos como el SiO_2 y ZrO_2, y en muchas aleaciones como las de Cu-Zn (latones), las de Cu-Sn (bronces) y las de Cu-Al (Tabla 9.1). El uso tan extendido del acero es una de las razones por las que la transformación martensítica en este material es mejor conocida que la de otros materiales (Nota 9.2). Pero existe, además, una razón de conveniencia práctica: dicha transformación es tecnológicamente útil en los aceros, pues puede conferirles un incremento notabilísimo de su dureza, algo que no siempre sucede en otros sistemas.

Para que los procesos difusivos no puedan intervenir, la transformación martensítica requiere ritmos de enfriamiento suficientemente rápidos, lo que se consigue, normalmente, por inmersión del material en un líquido frío. En castellano, el proceso de enfriamiento brusco de un acero con el fin de conferirle mayor dureza se ha denominado históricamente **temple**. Sin embargo, más recientemente, el término *temple* también se ha empleado en otras situaciones, de forma poco apropiada, como sinónimo de «enfriamiento brusco desde temperatura elevada», con lo que el sentido original del término se ha desvirtuado y se ha generado confusión. El término *temple* solo debería emplearse cuando el enfriamiento brusco produce endurecimiento por medio de la formación de martensita. Si el enfriamiento brusco conduce a la formación de martensita, pero esta fase no es más dura que la original, no habrá endurecimiento y, por consiguiente, en rigor, el proceso no debería llamarse *temple*.

Tabla 9.1. Principales sistemas en los que pueden acaecer transformaciones martensíticas.

Materiales metálicos
Ag-Ge, Ag-Cd, Ag-Zn
Au-Cd, Au-Cu-Zn, Au-Zn
Co, Co-Be, Co-Ni
Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Cu-Zn
In-Tl, In-Cd
Li, Li-Mg
Mn-Cu, Mn-Ni
Ni-Al, Ni-Ti
Ti, Ti-Cu, Ti-Mn, Ti-Mo, Ti-V
Zr, Zr-Mo, Zr-Nb
Materiales cerámicos
Ca_2SiO_3
$KNbO_3$
Ln_2O_3
$PbTiO_3$
SiO_2
ZrO_2

En castellano, no disponemos de un único término que condense la idea de *enfriamiento brusco*, y menos aún de términos que permitan distinguir los enfriamientos conducentes a estructura martensítica de los que no. Por ello, en este libro, proponemos el uso del término **atemperación**, como sinónimo de *enfriamiento brusco* que no produce transformación martensítica, preservando el término *temple* con su sentido histórico original[12]. Para los enfriamientos bruscos que generan martensita, pero no endurecimiento, proponemos el término **pseudotemple**. (Por otro lado, el proceso de enfriamiento brusco por el que se confiere mayor resistencia a los vidrios cerámicos debería llamarse *templado* o, mejor aún, *tensionado*, pero nunca *temple*, pues poco tiene que ver con él).

[12] En el mundo anglosajón, cuando quiere indicarse que un material se enfría bruscamente, sin más, se emplea el término *quench*. Al proceso de endurecer un material mediante un enfriamiento brusco lo denominan *quench hardening* (o, simplemente, *hardening*), lo que sería más o menos equivalente a nuestro término *temple*. Por otro lado, el término inglés *temper* constituye un auténtico falso amigo pues, contrariamente a lo que sugiere, no debe traducirse por *temple*, sino por *revenido*, otro tratamiento térmico que se estudiará en el Capítulo 12.

9.7.2. Aspectos termodinámicos y cinéticos

Las transformaciones de fase estudiadas con anterioridad estaban controladas por procesos difusivos en los que influían tanto la temperatura como el tiempo. Por el contrario, la transformación martensítica, que es *adifusional*, suele calificarse como **atérmica**, porque, aun cuando depende de la temperatura, es independiente del tiempo durante el cual se mantiene dicha temperatura. La transformación martensítica comienza a una temperatura denominada M_s y finaliza a la temperatura denominada M_f[13]. El porcentaje de martensita formada dependerá de cuánto haya descendido la temperatura por debajo de M_s, llegando al 100 % de transformación al alcanzar la temperatura M_f. Someter al material a una temperatura entre M_s y M_f produce la formación de una cierta fracción de martensita, que no aumenta con el paso del tiempo. Solo un decremento de la temperatura activará de nuevo el proceso de transformación.

El proceso de nucleación y crecimiento de la martensita tiene, todavía en la actualidad, aspectos que se desconocen. Como primera aproximación, resulta instructivo aplicar las ideas de la nucleación homogénea, pero refiriéndolas ahora, tal como parecen indicar las observaciones experimentales, a núcleos con forma de elipsoide lenticular de radios r y c (Figura 9.28).

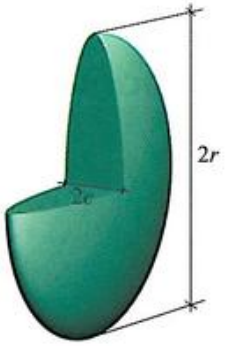


Figura 9.28. Núcleo lenticular de fase martensita.

Para esta geometría, el volumen total valdrá $\frac{4}{3}\pi r^2 c$ y el área superficial, aproximadamente, $2\pi r^2$. Si Δg representa la energía libre por unidad de volumen asociada al cambio de fase, γ, la energía superficial, y Δg_{def}, la energía libre por unidad de volumen debida a la deformación que introduce el núcleo en el seno de la matriz, entonces, la variación total de energía libre asociada con la formación del núcleo de martensita viene dada por:

$$\Delta G = \tfrac{4}{3}\pi r^2 c\Delta g + 2\pi r^2 \gamma + \tfrac{4}{3}\pi r c^2 \Delta g_{def} \qquad (9.40)$$

[13] Tal notación proviene de las expresiones inglesas *martensite start* y *martensite finish*.

Operando con la ecuación anterior, puede llegarse a una expresión de la energía libre crítica necesaria para la aparición de un núcleo de martensita (ΔG^*). De esta expresión, resulta que el valor teórico de ΔG^* necesario para la formación de un núcleo es excesivamente elevado como para que pueda conseguirse en la práctica. Es, por tanto, imposible que la aparición de la martensita se lleve a cabo por nucleación homogénea. Esto sugiere que los núcleos de martensita han de formarse sobre lugares preferentes (nucleación heterogénea), como son los defectos de apilamiento, dislocaciones, límites de grano y de maclas e inclusiones presentes en la fase original.

En general, la transformación martensítica es reversible en el sentido cristalográfico; es decir, calentando la martensita vuelve a formarse la fase original (aunque las temperaturas M_s y M_f durante el enfriamiento no coincidirán con sus homólogas durante el calentamiento). Sin embargo, los aceros al carbono y de baja aleación constituyen una excepción a esta regla de reversibilidad cristalográfica[14].

9.8. Transformaciones orden-desorden

La transformación orden-desorden es una transformación que cabe enmarcarse en la categoría de transformaciones de fase de segundo orden (tipo lambda) de las que hablamos en el capítulo anterior.

Un sistema que presenta este tipo de transformación es el denominado *latón-β*, una solución sólida casi equiatómica de Zn y Cu, es decir, con casi igual número de átomos de Zn y Cu. Para simplificar, supondremos que la solución es exactamente equiatómica. Dicha solución adopta un patrón cristalino del tipo CCI, a pesar de que, a temperatura y presión normales (ambiente), la forma natural de cristalización del Cu es la CCC y la del Zn, la HC. Además, las fuerzas interatómicas son tales que la disposición de menor energía para los átomos en solución sólida es una estructura cristalina cúbica completamente ordenada, con átomos de Zn, por ejemplo, ocupando los vértices, y un átomo de Cu ocupando el centro del cubo (cada átomo de Zn estaría así rodeado de ocho átomos de Cu y cada átomo de Cu, rodeado por ocho átomos de Zn). Esta sería la situación ideal en el límite del cero absoluto, pero,

[14] En estos aceros, la difusividad del carbono en el hierro es muy elevada incluso a temperaturas moderadas, lo que produce la precipitación de carburos antes de que se alcance la temperatura M_s. Así pues, durante el calentamiento, antes de que la martensita pueda transformarse en austenita (la fase original), se forma carburo de hierro (cementita), procedente de la precipitación de carbono, y una solución sólida intersticial de carbono en hierro (ferrita alfa), de estructura CCI, procedente de la *relajación* de la estructura tetragonal de la martensita.

© Ediciones Paraninfo

para temperaturas superiores, parte de la energía proporcionada se emplea en intercambiar de forma aleatoria los átomos de Cu y Zn y el grado de desorden aumenta a medida que T se incrementa. Este aumento es un fenómeno cooperativo ya que, cuanto mayor es el desorden, más fácil resulta desde el punto de vista energético crear más desorden. La velocidad de cambio en el grado de desorden respecto a T aumenta al aproximarse a la temperatura de 466 °C (la denominada T_λ), a la que llega a hacerse infinita, haciendo, por tanto, también infinita la capacidad calorífica[15].

El orden de largo alcance en el cristal desaparece por completo al llegar a los 466 °C, lo que significa que un átomo que se encuentra en una posición ocupada originalmente por un átomo de Cu a 0 K tiene ahora la misma probabilidad de ser un átomo de Zn que un átomo de Cu. Sin embargo, a 466 °C, todavía subsiste cierto orden de corto alcance, lo que implica que la probabilidad de que un vecino cualquiera de un átomo de Cu sea un átomo de Zn es algo superior al 50 % (Figura 9.29).

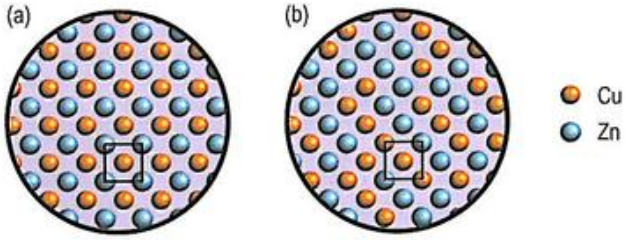


Figura 9.29. Analogía bidimensional del latón-β. La figura (a) corresponde al cero absoluto, donde los cuatro vecinos contiguos a cada átomo de Cu son átomos de Zn. La figura (b) corresponde a la situación observada a T_λ, donde la mitad de las posiciones que se encontraban ocupadas por átomos de Cu a $T = 0$ K están ocupadas ahora por átomos de Zn (y viceversa). Sin embargo, aún perdura cierto orden de corto alcance a T_λ. Compruebe cómo en (a) el número de átomos de Cu y de Zn por celdilla es el mismo; lo que no ocurre en (b).

El orden de corto alcance termina por desaparecer a una temperatura algo mayor que T_λ; cuando esto ocurre, los ocho átomos que rodean a un átomo de Cu incluirán, en promedio, cuatro átomos de Zn y otros cuatro de Cu. A la temperatura T_λ, la velocidad de cambio respecto a T, tanto del orden de corto alcance como del de largo alcance, será infinita.

El latón-β no es la única solución sólida en la que puede tener lugar una transformación orden-desorden. También el sistema Cu-Au (como ya se avanzó en el Capítulo 3) puede presentar soluciones sólidas ordenadas. El Cu y el Au poseen estructuras CCC y son completamente miscibles. A elevadas temperaturas, los átomos de Cu o de Au tienen igual proba bilidad de ocupar un nudo de la red. La estructura así fo mada tendrá átomos de Au y Cu distribuidos completament al azar. Sin embargo, por debajo de los 400 °C aproxima damente, si el sistema tiene una composición equiatómic llega a formarse la superred CuAu, en la que los átomos d Cu y Au se disponen en capas alternas. También, cuando l proporción molar de Cu es exactamente tres veces mayo que la de Au, por debajo de dicha temperatura, el sistem adopta un patrón completamente ordenado, que, en est caso, respondería a la proporción Cu_3Au.

Digamos, por último, que los efectos de una transforma ción lambda se producen a lo largo de un intervalo de tem peraturas. (En el latón-β, se observa un exceso de capacida calorífica significativo desde los 170 hasta los 580 °C, apro ximadamente. Muchas otras transformaciones lambda s producen a lo largo de intervalos menores de temperatura En cualquier instante a lo largo de la transformación lambd solo se encuentra presente una fase. La naturaleza de es fase cambia de forma continua al aumentar T. Por el cor trario, los efectos de una transformación de primer orde como una transformación polimórfica, se producen a un temperatura única y, durante la transformación, se encuer tra presente más de una fase (con estructuras, densidades entalpías distintas).

9.9. Recristalización

Desde tiempo inmemorial, el hombre aprendió que algun metales se endurecían tras ser deformados reiteradament Así ocurría con el cobre o con el oro, pero no con el plom ni con el estaño. La causa de este **endurecimiento por d formación**, como se lo conoce, se sabe ahora que se debe la generación y multiplicación del número de dislocacion (y vacantes) en el interior del material, hasta un grado t que se estorban en su movimiento. Si un metal sin defo mar habitualmente puede tener una densidad de líneas d dislocación en torno a unas 10^{10} líneas/m^2, tras una deform ción severa, este número puede incrementarse hasta rond las 10^{16} líneas/m^2. Este descomunal aumento del número d dislocaciones se percibe externamente como un increment de la fortaleza del material[16]. Solo queda una duda: si la d formación siempre lleva asociada la generación y multipl cación de defectos, ¿por qué entonces el plomo y el estaño no endurecen cuando se los deforma a temperatura ambie

[15] La velocidad de cambio en el grado de desorden respecto a T puede asociarse a dS/dT, esto es, la derivada de la entropía respecto a la temperatura. Como, según la termodinámica, la capacidad calorífica a presión constante (C_p) puede calcularse como $T(dS/dT)$, si $dS/dt \to \infty$, también lo hará la C_p.

[16] La razón de esto será analizada con más detalle en el Capítulo 14, dedic da al estudio de las propiedades mecánicas de los materiales. No deja de s curioso que sean las propias dislocaciones las que facilitan la deformaci del material, cuando están en pequeño número, y la entorpecen y dificulta cuando se hallan en gran número.

te? Una posible explicación podría consistir en presuponer la existencia de un mecanismo que, actuando en paralelo, contrarrestara, o anulara completamente en algunos casos, los efectos endurecedores de la deformación. Pues bien, tal fenómeno existe y se denomina **recristalización**.

El hecho mencionado no es el único que evidencia la existencia del fenómeno de *recristalización*. Solo es necesario indagar un poco más para encontrar pruebas adicionales que lo confirman. Por ejemplo, ¿se mantendrá eternamente el endurecimiento adquirido por un trozo de cobre muy deformado? La respuesta es no. Si la muestra se lleva, por ejemplo, a una temperatura de 200 °C durante 1 hora, el material resultante, a temperatura ambiente de nuevo, ha recuperado su estado original y ya no está endurecido. Así pues, el fenómeno de recristalización es claramente debido al efecto de la temperatura, pero ¿en qué consiste realmente?

La *recristalización* es una transformación de fase que tiene lugar íntegramente en estado sólido y que podemos representar como $S' \rightarrow S$. La fase S' representa al metal altamente deformado, esto es, cargado de dislocaciones (y vacantes), y la fase S representa al mismo metal, pero liberado del exceso de esos defectos y con una microestructura policristalina completamente diferente (de ahí el nombre de *recristalización*). Como consecuencia de estos cambios, el material se ablanda y pierde el endurecimiento que adquirió durante la deformación. En la Figura 9.30, se muestra cómo evoluciona la microestructura interna de un metal, previamente deformado en frío, mantenido a elevada temperatura. Se observa especialmente que la microestructura inicial está formada por granos *alargados* (aplastados por efecto de la deformación) que desaparecen para ser reemplazados por granos *equiaxiales* (esto es, poligonales, pero sin ninguna dimensión claramente superior) en la microestructura final.

Pero la dureza no es la única propiedad que se ve afectada durante el proceso. La importancia de la recristalización radica en que, aun cuando durante esta no se produce cambio alguno en la composición, todas las propiedades del material que son sensibles a la microestructura cambian aparatosamente (Nota 9.3).

Conviene aclarar, antes de pasar a analizar los aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso, que bajo el término de *recristalización* suele englobarse a un conjunto de tres fenómenos: el de **recuperación**, el de **recristalización** (propiamente dicha) y el de **engrosamiento de grano**. Más apropiadamente, debería llamarse a este trío **tratamiento térmico de recocido** o **de recocido de recristalización**, si se quiere. El que estos fenómenos estén tan inseparablemente ligados quizá sea la razón de esta licencia. En el apartado siguiente, se tratará qué papel desempeña cada uno de ellos en el desarrollo de la recristalización.

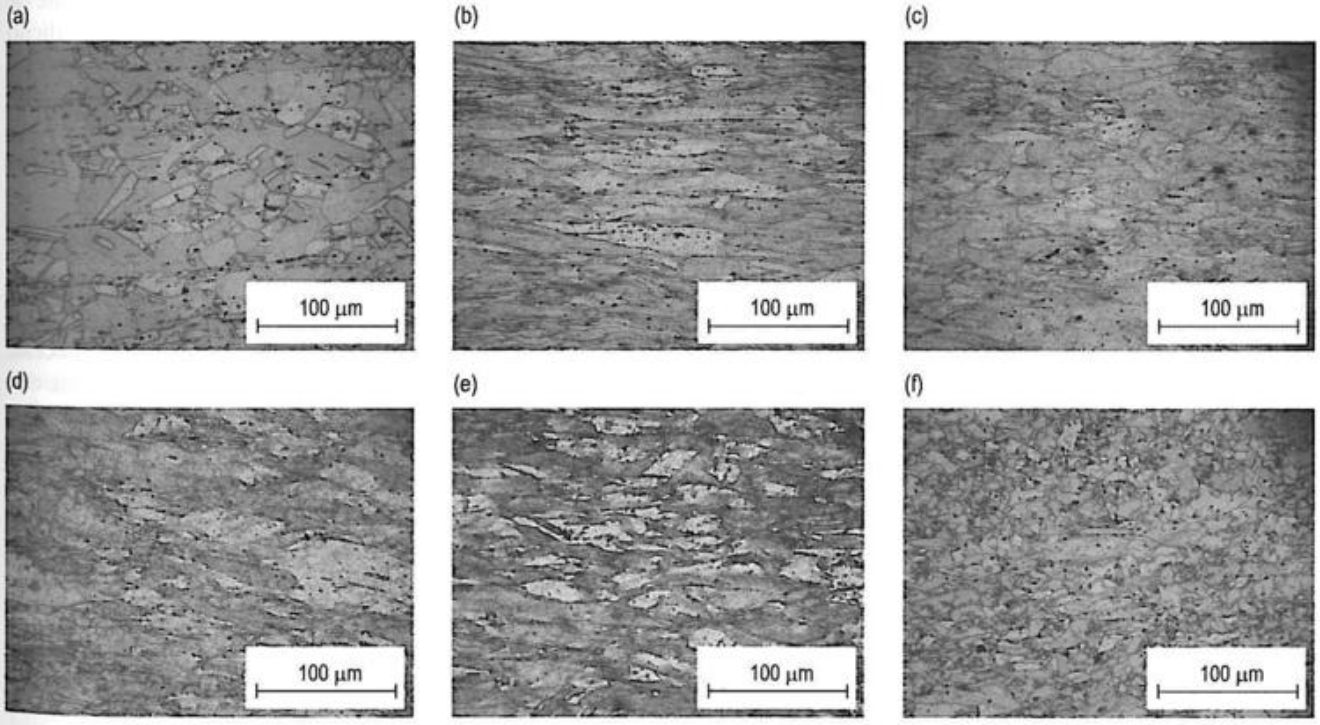


Figura 9.30. Cambios microestructurales en una muestra de cobre laminada en frío. Los granos alargados y aplastados, consecuencia de la deformación, dan lugar a una nueva estructura de granos equiaxiales más pequeños. (a) Muestra original de cobre. (b) Muestra laminada (deformada) en un 60 %. (c) Muestra laminada en un 60 % y tratada térmicamente a 180 °C durante 1 h. (d) Ídem para 2 h, (e) para 2.5 h y (f) para 3 h.

© Ediciones Paraninfo

9.9.1. Aspectos termodinámicos

Como sucede en toda transformación, la fuerza que promueve los cambios es la tendencia hacia un estado de menor energía libre. En el caso de la recristalización, la disminución de la energía libre se consigue gracias a la reducción del número de defectos. Ahora Δg representará la diferencia de energía libre por unidad de volumen entre la fase *deformada* (cargada de defectos) y la *recristalizada* (liberada de exceso de defectos), esto es, $\Delta g = g_S - g_{S'}$. Obviamente, esta diferencia será función de la mayor o menor deformación a la que haya sido sometido el material. Además, la energía libre superficial a tener en cuenta es la γ_{LG}, debida a los nuevos límites de grano. Con estas consideraciones, las Expresiones (8.14) y (8.15), que expresaban los valores críticos del radio y de la energía bajo condiciones de nucleación heterogénea, siguen siendo válidas. Así pues:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LG}}{\Delta g} \tag{9.41}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{LG}^3}{3(\Delta g)^2}\Phi(\theta) \tag{9.42}$$

La existencia de una barrera energética (ΔG^*) permite entender por qué si no se supera una determinada deformación crítica (entre un 2 y un 8 %)[17], no se desencadena la recristalización; un hecho experimental fácilmente observable. Es lógico suponer, entonces, que cuanto mayor haya sido la deformación del material, tanto mayor será Δg, esto es, más intensa será la fuerza promotora de la recristalización y mayor el ritmo de nucleación, por lo que el tamaño de grano final será más fino.

No es difícil cuantificar el valor de Δg. La energía de una dislocación por unidad de longitud venía dada por la Expresión (7.7):

$$E_d \approx Gb^2 \tag{9.43}$$

siendo G el llamado módulo de cizalladura del material, y b, el módulo del vector de Burgers de la dislocación. Así pues, para una densidad de dislocaciones δ_d, la fuerza promotora de la recristalización, es decir, la variación de la energía libre por unidad de volumen, Δg, podría estimarse como:

$$\Delta g = \delta_d E_d = \delta_d G b^2 \tag{9.44}$$

[17] El porcentaje de deformación, e, para un metal que es aplastado desde un espesor inicial l_0 hasta un espesor final l, puede calcularse a través de la expresión: $e(\%) = 100 \times [(l_0 - l)/l_0]$.

donde se ha supuesto que la densidad de dislocaciones residual (la que quedaría tras la recristalización) es tan pequeña que puede ser despreciada. (La suposición es realista: si en el material deformado, $\delta_d \approx 10^{16}$ dislocaciones/m^2, y en el recristalizado, $\delta_d \approx 10^{10}$ dislocaciones/m^2, entonces la variación en la densidad será de $10^{16} - 10^{10} \approx 10^{16}$). Así pues, para unos valores típicos de $\delta_d \approx 10^{16}$, $G \approx 2.5 \cdot 10^4$ MPa y $b \approx 2 \cdot 10^{-10}$ m, la fuerza promotora será de $\Delta g \approx 10$ MPa (= 10^7 J/m^3). (Compárese este valor con los ~135 MPa que alcanzaría Δg para la solidificación cristalina de un metal como el cobre con 100 °C de subenfriamiento).

De lo expuesto hasta aquí, podría deducirse que la recristalización comparte bastantes características con una transformación de fase típica como la de cristalización. No obstante, pese a las analogías señaladas, la recristalización posee ciertas peculiaridades que la diferencian claramente de otras transformaciones de fase. La más importante quizá sea que la creación de los embriones recristalizados es un proceso **irreversible**, es decir, las partículas de tamaño inferior al crítico no pueden redisolverse para convertirse en la fase antigua (cargada de dislocaciones). A los embriones solo les queda esperar otra fluctuación térmica para aumentar su contenido energético y poder seguir creciendo.

Los mecanismos que conducen a la formación de los embriones recristalizados constituyen otro de sus aspectos distintivos, por lo que requiere una explicación adicional. Puede imaginarse la formación de un embrión recristalizado en un determinado punto (preferentemente, próximo a un límite de grano) como una especie de onda que, con centro en dicho punto, se expande arrastrando consigo a cuantas vacantes y dislocaciones encuentra a su paso. En el frente de esta *onda expansiva*, las vacantes desaparecen y las dislocaciones se aniquilan mutuamente o se reordenan en configuraciones de menor energía (todo lo cual supone una relajación de tensiones). Los frentes originados en puntos distintos avanzan hasta que se solapan y se detienen. El resultado es un mosaico de recintos poligonales, como se aprecia en la Figura 9.31. Este proceso suele denominarse **poligonización** y es el mecanismo por el que se produce la *recuperación*, la primera etapa del proceso. (Dado que las dislocaciones no son visibles directamente con microscopía óptica, no será posible observar con esta técnica diferencia alguna entre la microestructura del metal deformado en frío y la de un metal recuperado).

No obstante, no todo lo relevante sucede en el frente de la *onda recuperadora*; el cristal que queda en su interior no solo se ve despojado de gran parte de sus defectos, sino que también puede sufrir cambios en su dirección cristalográfica, en un intento por reacomodarse a la nueva situación. Esto constituye una verdadera «reconstrucción» de la estructura cristalina, de la que surgirán nuevos granos cuyas fronteras o límites serán los bordes de los recintos que produjo la poligonización (es a esta fase a la que, en rigor, debería reservarse el término *recristalización*).

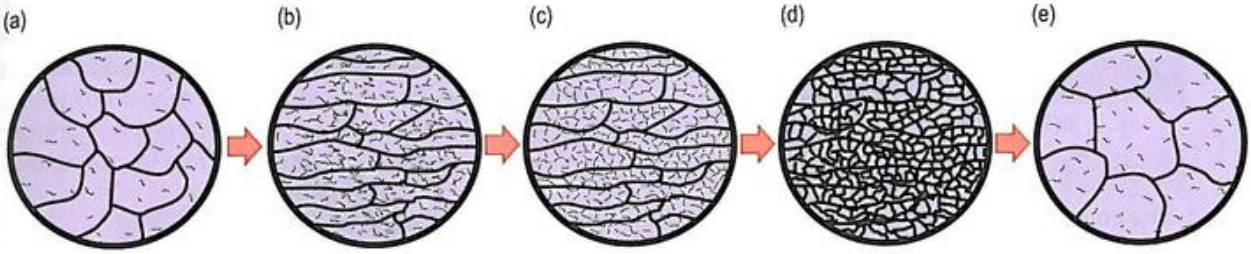


Figura 9.31. Evolución microestructural de un metal sometido a deformación en frío y posterior calentamiento. (a) Microestructura inicial. (b) Microestructura tras la deformación en frío (los granos han sido aplastados y muestran una orientación preferente, perpendicular a la dirección de deformación, acompañado todo de un espectacular aumento del número de dislocaciones). (c) Poligonización: las dislocaciones se reordenan en configuraciones más estables. (d) Los bordes de los recintos creados en la poligonización se constituyen ahora como auténticos límites de grano. El cristal de su interior puede sufrir reorientaciones cristalográficas. (e) Engrosamiento de grano.

Cuando la recristalización se ha completado, los granos de la nueva fase —de aspecto preferentemente equiaxial y no alargado, como en el estado de partida tras la deformación— pueden continuar creciendo. Lógicamente, en estas condiciones, para que un grano crezca, debe hacerlo a expensas de otro que mengua, como se esboza en la Figura 9.32. Este es el fenómeno que, en el Apartado 8.9 del capítulo anterior, se había denominado *engrosamiento de grano* y cuya fuerza promotora es la disminución de energía libre que acompaña a la reducción del área de los límites de grano.

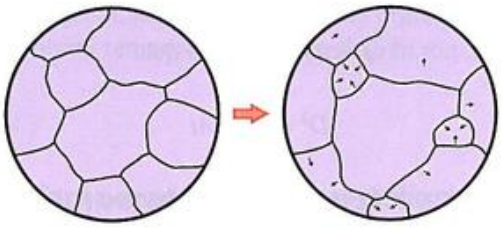


Figura 9.32. Engrosamiento de grano: los granos grandes crecen a expensas de los más pequeños.

Si un grano grande crece en un entorno de granos pequeños, el cálculo de esta fuerza promotora es muy sencillo. Supóngase, por simplicidad, que el grano engullido tiene forma cúbica. La fuerza promotora puede estimarse a partir de la energía superficial eliminada por unidad de volumen. Si la arista del cubo es d y la energía interficial es γ_{LG}, entonces la energía superficial por unidad de volumen valdrá:

$$\Delta g = \frac{\frac{1}{2}\left(6d^2\right)\gamma_{LG}}{d^3} = \frac{3\gamma_{LG}}{d} \qquad (9.45)$$

donde el factor $\frac{1}{2}$ resulta del hecho de que cada una de las caras del cubo pertenece simultáneamente a dos granos. Tomando como valores típicos $d \approx 3\cdot10^{-4}$ m y $\gamma_{LG} \approx 1$ J/m², resulta que $\Delta g \approx 0.03$ MPa ($= 3\cdot10^4$ J/m³). Este resultado es varios órdenes inferior al de la recristalización. Se entiende entonces por qué el fenómeno de engrosamiento resulta mucho más lento o por qué solo llega a ser apreciable a temperaturas más elevadas. No obstante, el engrosamiento puede verse acelerado por fenómenos de **coalescencia**, como se muestra y se explica en la Figura 9.33.

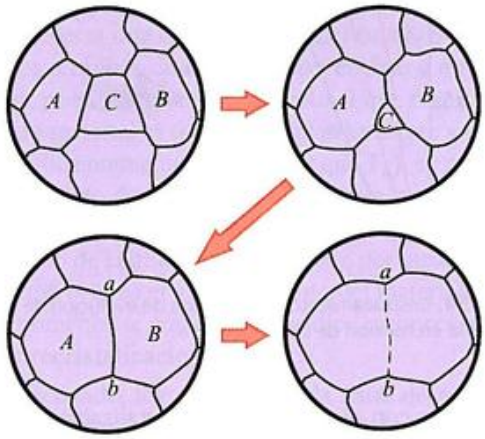


Figura 9.33. Coalescencia de granos. Si dos granos, A y B, con una orientación cristalográfica parecida entran en contacto como consecuencia de la desaparición del grano C, entonces el límite ab no constituye un verdadero límite de grano (un sublímite, en cualquier caso) por lo que puede considerarse que los granos A y B pertenecen a un mismo grano.

9.9.2. Aspectos cinéticos

El proceso de recristalización obedece la *ley de Avrami*, según la cual, la fracción volumétrica de fase recristalizada, x_R, resulta ser:

$$x_R(t) = 1 - \exp\left(-(ct)^n\right) \qquad (9.46)$$

donde el exponente n suele tomar valores del orden de la unidad (entre 3 y 6, en la mayoría de los casos) y el factor c

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

depende de la temperatura a través del conocido factor de Maxwell-Boltzmann:

$$c(T) = c_0 \exp\left(-\frac{Q_R}{k_B T}\right) \tag{9.47}$$

siendo c_0 una constante independiente de T y Q_R, la energía de activación del proceso de recristalización (siempre un valor empírico, pues resulta difícil de calcular teóricamente, aunque esté ligado a fenómenos de difusión). La Expresión (9.47) no es igual a la Expresión (8.26). Aquí el aumento de temperatura siempre conlleva el aumento de c. Esto constituye otra importante característica distintiva del proceso de recristalización. La consecuencia inmediata de esto es que las curvas de Avrami se desplazan siempre hacia la izquierda a medida que la temperatura aumenta, tal como se muestra en la Figura 9.34.

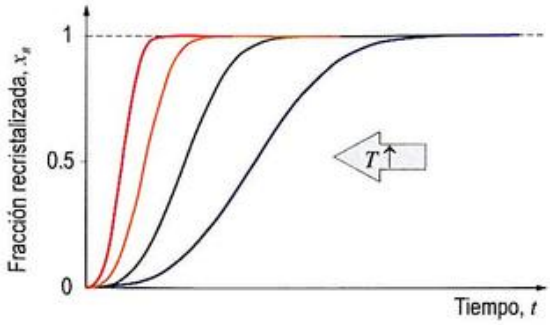


Figura 9.34. Desplazamiento de las curvas de evolución de la fracción recristalizada en función de la temperatura.

Asociados con el proceso de recristalización y sobre la base de la Expresión (9.46), suelen definirse dos tiempos: el de *incubación* y el de *recristalización*. El primero se define convencionalmente como el tiempo para el cual la fracción recristalizada es del 0.1 %, esto es, $x_R = 0.001$. El segundo, que se designará como t_R, se define como el *doble del tiempo necesario para que la recristalización se encuentre a la mitad de su completitud*, esto es, dos veces el tiempo necesario para que $x_R = 0.5$. Una sencilla manipulación de la Expresión (9.46) nos lleva a:

$$t_R = \frac{2(\ln 2)^{\frac{1}{n}}}{c} \tag{9.48}$$

La cinética del engrosamiento de grano también puede modelarse. Tal como se observa en la Figura 9.35 (y también en la Figura 9.32), el sentido de avance de los límites de grano curvos es preferentemente desde el lado convexo al cóncavo. Esto es así porque, en promedio, los átomos del lado cóncavo tienen menor libertad de movimiento por tener un mayor número de vecinos. Por tanto, los átomos se mueven con mayor facilidad desde el lado cóncavo hacia el convexo que a la inversa.

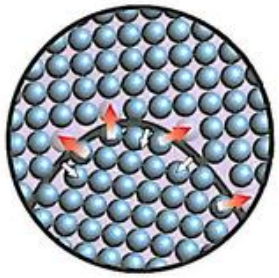


Figura 9.35. Movimientos atómicos en un límite grano ocasionados por el fenómeno de engrosamiento de grano.

Así pues, en primera aproximación, cabría esperar que el ritmo de migración fuera proporcional a la curvatura y, como esta es inversamente proporcional al diámetro del grano, D, entonces podría escribirse que la tasa de crecimiento de grano, dD/dt, se expresaría como:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{a}{D} \tag{9.49}$$

de donde, por integración, se llega a que:

$$D^2 = D_0^2 + At \tag{9.50}$$

siendo D_0 el tamaño de grano en el instante $t = 0$ y A ($= 2a$), una constante independiente del tiempo, pero no de la temperatura, a la que puede suponérsele una dependencia de tipo Arrhenius, tal que:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{Q_R}{RT}\right) \tag{9.51}$$

Sin embargo, la ley esbozada en las Expresiones (9.50) y (9.51) no encaja bien con los resultados experimentales. Si, como sucede en un gran número de casos, D_0 puede despreciarse frente a D, entonces la Expresión (9.50) se simplifica a $D = (At)^{\frac{1}{2}}$, lo que nos lleva a plantear una ley más acorde con la experiencia del siguiente modo:

$$D = (At)^{\frac{1}{n}} \tag{9.52}$$

donde el exponente n no es necesariamente igual a 2 (de hecho, suele ser mayor que 2, e incluso variable a lo largo del proceso).

Ejercicio resuelto 9.6

El proceso de recristalización se ha estudiado en experiencias con muestras de cobre puro sometidas a deformaciones en frío del 98 %. Como resultado de dichas experiencias, se han obtenido los siguientes datos:

T(K)	Tiempo de recrist. (s)
300	$1.77 \cdot 10^8$
320	$1.77 \cdot 10^7$
340	$2.66 \cdot 10^6$
360	$4.78 \cdot 10^5$
400	$2.48 \cdot 10^4$
450	$1.27 \cdot 10^3$
500	$1.20 \cdot 10^2$

a) Determine la energía de activación de la recristalización y el valor de la constante c que interviene en la ley de Avrami. Considere que el exponente n que aparece en dicha ley vale 3.

b) Una muestra completamente recristalizada, tras ser sometida a 450 K durante 100 min, pasa a tener un tamaño de grano de 80 μm y, al cabo de 200 min, de 102 μm. Calcule qué tamaño de grano tendría a esa misma temperatura al cabo de 5 h.

9.9.3. Temperatura de recristalización

La recristalización no es una transformación de fase de primer orden, así pues, no existe ninguna temperatura que represente un umbral por encima o por debajo del cual comienzan a producirse cambios, como sucede, por ejemplo, con la temperatura de fusión (T_F). No obstante, es muy frecuente definir la denominada **temperatura de recristalización** (T_R) como *la temperatura a la cual un metal severamente deformado (con deformación superior al 75 %) recristaliza totalmente en 1 h.* Se trata de una definición de índole práctica, cuyos valores pueden variar ligeramente dependiendo de la fuente consultada. Como regla práctica, puede decirse que la T_R, expresada en kélvines, puede estimarse multiplicando la temperatura de fusión del material, también expresada en kélvines, por el factor ⅓. Otros autores, en cambio, consideran $\frac{1}{2} \cdot T_F$ como mejor estimación. La Tabla 9.2 reúne los valores de la temperatura de recristalización para algunos metales.

Como puede observarse en la tabla anterior, la temperatura de recristalización del plomo es de -4 °C. Así pues, cuando el plomo es deformado plásticamente a la temperatura ambiente, puede decirse que está siendo *deformado en caliente*, esto es, a una temperatura superior a la de recristalización. Los términos de **deformación en frío** o **en caliente** dependen, pues, del material concreto al que nos refiramos. Cuando un material es deformado plásticamente a una temperatura suficientemente alta (mayor que T_R), se producirán simultáneamente dos efectos opuestos que pueden llegar a contrarrestarse: por un lado, la deformación plástica da lugar a un aumento de la dureza del material y, por otro lado, la recristalización origina el ablandamiento del material. Cuando ambos fenómenos se compensan, se dice entonces que tiene lugar una **recristalización dinámica**.

Tabla 9.2. Temperaturas de fusión y de recristalización de algunos elementos metálicos.

Metal	T_F (°C)	T_R (°C)
Sn	232	-44
Pb	327	-4
Zn	420	10
Al	660	150
Mg	650	200
Ag	962	200
Cu	1 085	200
Fe	1 538	450
Ni	1 453	600
Mo	2 610	900
W	3 410	1 200

La T_R depende, lógicamente, de la naturaleza del material, pero también de otros factores como son su contenido de impurezas, el grado de deformación en frío y el tamaño de grano inicial del material deformado. Las dependencias no son similares en todos los casos.

Cuanto mayor es la concentración de impurezas atómicas, tanto mayor será la T_R, porque su presencia dificulta el movimiento de las dislocaciones, impidiendo su reordenación y el nacimiento de nuevos granos (esto es, se retrasa o inhibe la etapa de recuperación), lo que se traduce en una disminución de la velocidad de recristalización. Las impurezas insolubles, sin embargo, tienen un efecto inverso: su presencia en forma de fases diferentes a la matriz que recristaliza reduce la temperatura de recristalización, puesto que favorecen los procesos de nucleación heterogénea, aumentando la velocidad de recristalización.

El aumento del grado de deformación hace disminuir la T_R debido a que la velocidad de nucleación aumenta con ello. Esto se debe a que la barrera de energía ΔG^* disminuye con el aumento de deformación, como consecuencia de que

© Ediciones Paraninfo

Δg (la fuerza promotora) es mayor porque la energía almacenada en forma de defectos es mayor.

Finalmente, cuanto más grande es el tamaño de grano inicial del material, más alta habrá de ser la temperatura de recristalización. Esto es así porque, cuanto mayor es el tamaño de grano, menor será el número de dislocaciones generadas para una deformación dada. (La razón es complicada y se estudiará con detalle en el Capítulo 14; por ahora, lo importante es saber que los límites de grano actúan como obstáculos que permiten la multiplicación de los defectos). Además de la razón señalada, existe una razón adicional, aunque de menor cuantía: cuanto mayor es el tamaño de grano inicial, menor es la relación superficie/volumen y el exceso de energía que introducen los límites de grano disminuye (por todo lo cual, ΔG^* aumenta).

Ejercicio resuelto 9.7

Con los datos del Ejercicio resuelto 9.6:

a) Determine la temperatura de recristalización para el cobre.

b) Compare el valor obtenido con la regla práctica establecida al respecto.

Dato: la temperatura de fusión del cobre es de 1083 °C.

9.10. Una reflexión final

Hemos analizado algunas de las posibles transformaciones que pueden tener lugar en los sistemas. La pregunta ahora es ¿cómo saber cuáles de los cambios estudiados van a presentarse y para qué temperaturas y composiciones suceden en un determinado sistema? Semejante información debe ser difícil de organizar y de condensar de forma práctica, a menos que eso se haga de forma gráfica. En los tres capítulos que siguen, se analizarán, precisamente, las herramientas gráficas que se han desarrollado para dar cumplimiento a este objetivo. Tales herramientas no solo tienen un valor de síntesis, sino también predictivo, de ahí su extraordinaria importancia.

PROBLEMAS PROPUESTOS

9.1. Considere una aleación que sufre una transformación de tipo eutéctico. Se conoce que el espaciado interlaminar mínimo es de 4.3 μm, cuando se activa dicha transformación sometiéndola desde el estado líquido a un subenfriamiento de 5 °C. Determine dicho espaciado interlaminar mínimo en el caso en el que se aplicase un subenfriamiento de 15 °C.

Solución: $\lambda_{min} = 1.43$ μm.

9.2. Calcule la velocidad de crecimiento máxima que puede obtenerse para un eutéctico cuando la transformación se realiza aplicando un subenfriamiento de 20 K, y sabiendo que, en esas condiciones, el espaciado interlaminar mínimo es de 6.7 μm.

Datos: $\dfrac{\gamma_{12}}{\Delta h_E} = -1.58 \cdot 10^{-5}$ cm y $\dfrac{a_3 D \gamma_{12}}{\Delta h_E} = 2.01 \cdot 10^{-11}$ cm^3 (s·K)$^{-1}$.

Solución: $v = 9.49 \cdot 10^{-3}$ cm·s^{-1}

9.3. Considere un proceso de precipitación de una aleación, formada por los componentes *A* y *B*, en el que se ha determinado que a 1 200 °C las fracciones atómicas en *B* del sólido y líquido son 0.1 y 0.65, respectivamente, mientras que a 700 °C han evolucionado hasta 0.82 y 0.13, también respectivamente. Determine:

a) La temperatura a la que se agotará todo el líquido.

b) Una expresión de la evolución de la fracción atómica del sólido con la temperatura para el caso de una aleación con una fracción atómica en *B* de 0.75.

Datos: suponga evoluciones lineales con la temperatura para las fracciones atómicas de sólido y líquido.

Solución: (a) 575 °C y (b) $x = \dfrac{1.348 - 1.04 \cdot 10^{-3} T}{2.426 - 2.48 \cdot 10^{-3} T}$.

9.4. A 675 °C, una aleación de *A* y *B*, con una fracción atómica de 0.1 en *B*, está constituida únicamente por una solución sólida. Mediante microscopía óptica, se ha determinado que el proceso de precipitación que sucede tras enfriar bruscamente la aleación hasta temperatura ambiente concluye al cabo de las 15 h, al alcanzar los precipitados un radio medio de 5 μm. Sabiendo que la solubilidad de *B* en *A* es nula a temperatura ambiente:

a) Calcule el valor de la difusividad a dicha temperatura ambiente.

b) Indique cuál sería el radio medio de los precipitados al cabo de 5 h.

Solución: (a) $D = 3.75 \cdot 10^{-14}$ m^2·s^{-1} y (b) $r = 2.89$ μm.

9.5. En un hipotético sistema de fases en el que se produce una transformación peritéctica, la fracción inicial de fase sólida es del 25 % y las partículas de dicha fase tienen un tamaño medio de 15 μm. Determine el tiempo necesario para que se concluya la transformación sabiendo que han transcurrido 135 s cuando se ha transformado el 30 %.

Datos: razón de volúmenes, $z = 1.3$.

Solución: $t_{final} = 14\,889.31$ s.

9.6. Calcule la fracción recristalizada de un metal a 500 K tras 60 s sabiendo que, a 350 K, el coeficiente *c* de la ley de Avrami vale $1.22 \cdot 10^{-7}$ s^{-1} y, a 450 K, es de $1.76 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Considere que $n = 2.7$.

Solución: $x_R = 0.71$.

9.7. Teniendo en cuenta los datos y resultados obtenidos en el problema anterior, determine, a 500 K, los tiempos de incubación y recristalización.

Solución: $t_i = 4.29$ s y $t_R = 96.74$ s.

9.8. Suponga que ha recibido una aleación metálica con un tamaño de grano excesivamente grande para sus especificaciones.

a) Explique a qué procesado podría someter al material, sin fundirlo, para afinar su tamaño de grano.

b) Indique cómo podría obtener un grano fino si se le permitiese fundir el material.

Solución: (a) Deformación en frío + recristalización y (b) Con alto subenfriamiento.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

9.1. Morfologías laminar, nodular, chinesca, dendrítica, acicular y divorciada son las típicas que puede adoptar la mezcla eutéctica.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.2. El espaciado interlaminar mínimo en una transformación eutéctica viene dado por:
a) $\lambda_{min} = \dfrac{+2\gamma_{12}T_E}{\Delta G \cdot \Delta T}$.
b) $\lambda_{min} = \dfrac{-2\gamma_{12}T_E}{\Delta h_E \Delta T}$.
c) $\lambda_{min} = \dfrac{-2T_E}{\Delta G \cdot \Delta T}$.
d) $\lambda_{min} = \dfrac{-2\gamma_{12}T_E}{\Delta T}$.

9.3. La velocidad de avance del frente de crecimiento de un eutéctico es:
a) Independiente de la temperatura del sistema.
b) Independiente de la temperatura de transformación eutéctica.
c) Dependiente tanto de la temperatura de transformación eutéctica como de la temperatura a la que se encuentra el sistema.

9.4. El divorcio del eutéctico sucede, principalmente, cuando la fracción de volumen de una de las fases es muy pequeña y existe una fase de las que componen el eutéctico que ha cristalizado previamente en el seno del líquido.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.5. En relación a la transformación eutectoide:
a) Tiene la forma $S_1 \rightarrow L + S_2$.
b) No puede aplicarse la ley de Avrami para describir su evolución.
c) El producto $\nu\lambda^2$ es unos dos órdenes de magnitud inferior al de la transformación eutéctica.

9.6. En un líquido de composición inicial c_0, sabiendo que en un instante determinado las composiciones del sólido precipitado y del líquido restante son c_S y c_L, respectivamente, la fracción atómica de sólido, x, puede calcularse a partir de:
a) $(c_S - c_L) = x(c_L - c_0)$.
b) $x(c_S - c_L) = (c_0 - c_L)$.
c) $(c_0 - c_L) = x(c_S - c_0)$.

9.7. El radio de una partícula de precipitado en un proceso de precipitación en estado sólido aumenta con el tiempo proporcionalmente a $\sqrt{t}$.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.8. La transformación invariante monotéctica es:
a) $L_1 \rightarrow S + L_2$, y la monotectoide, $S_1 + S_2 \rightarrow S$.
b) $L_1 \rightarrow S + L_2$, y los sólidos S_1 y S_2, en la monotectoide, no pueden tener la misma estructura cristalina.
c) $L_1 \rightarrow S + L_2$, y la monotectoide, $S_1 \rightarrow S_2 + S$.

9.9. El tiempo necesario para que se complete una tansformación peritéctica es:
a) $t_{final} = \dfrac{R^2 z^{\frac{2}{3}}}{k^2 \widetilde{D}}$.
b) $t_{final} = \dfrac{R \cdot z}{k^2 \widetilde{D}}$.
c) $t_{final} = \dfrac{R^2}{k^2 \widetilde{D}}\left[\sqrt[3]{1-(1-z)x/(z\phi_S^0)} - \sqrt[3]{1-x/(z\phi_S^0)}\right]^2$.

9.10. El proceso de nucleación en una transformación polimórfica es heterogéneo y la fracción volumétrica de fase transformada puede calcularse por la ley de Avrami.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.11. En el estado amorfo, puede aparecer el fenómeno de polimorfismo.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.12. La transformación martensítica conlleva:
a) Un cambio en la composición química de las fases.
b) Un cambio en la estructura cristalina de las fases.
c) Ningún cambio en la composición química ni en la estructura cristalina.
d) Fenómenos de difusión en volumen por movimiento de vacantes.

9.13. La variación total de energía libre asociada con la formación de un núcleo de martensita viene dada por $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^2 c\Delta g + 2\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r c^2 \Delta g_{def}$.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.14. En las transformaciones orden-desorden y debido a la mejor difusividad, la fase ordenada aparece a elevada temperatura.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.15. Señale la afirmación incorrecta sobre la deformación en frío:
a) Ocurre a una temperatura de trabajo inferior a la temperatura de recristalización.
b) Una consecuencia tras la deformación en frío es la disminución de la reactividad del material deformado (menor energía almacenada).
c) La facilidad de deformación en frío depende, en gran medida, del sistema cristalino del material a deformar.
d) La deformación en frío produce un cambio en la morfología de los granos, que se alargan en la dirección del conformado plástico.

9.16. Se dice que una deformación es en frío cuando se lleva a cabo a una temperatura inferior a la ambiente.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.17. (Avanzado: Necesitará haber leído la Nota 9.3). Un metal deformado en frío, respecto al mismo metal original en estado de recocido:
a) Es más duro.
b) Soportará un mayor alargamiento.
c) Tiene menor resistencia mecánica.
d) Posee las tres propiedades anteriores.

9.18. En la recristalización y tras una deformación previa ligeramente superior a la crítica, se obtiene una estructura con tamaño de grano que es, respecto al del material deformado:
a) Menor.
b) Similar.
c) Algo mayor.
d) Mucho mayor.

9.19. (Avanzado: Necesitará haber leído la Nota 9.3). En una aleación metálica y como consecuencia de un proceso de recristalización total tras una deformación, la dureza del material disminuye y su ductilidad aumenta.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.20. (Avanzado: Necesitará haber leído la Nota 9.3). La recuperación (o restauración) de un metal conlleva:
a) Un ablandamiento del metal, con lo que se restaura la dureza original previa a la deformación plástica.
b) Una reordenación de las dislocaciones.
c) Una eliminación del exceso de dislocaciones.
d) Los tres efectos anteriores.

9.21. (Avanzado: Necesitará haber leído la Nota 9.3). En un proceso de recristalización, durante la etapa de recuperación, no varían la dureza y la ductilidad, pero aumenta, por el contrario, la conductividad eléctrica.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.22. (Avanzado: Necesitará haber leído la Nota 9.3). La recristalización de un material:
a) Es un fenómeno anterior a la recuperación del mismo.
b) Conlleva un aumento de la dureza y de la resistencia a la tracción.
c) Conlleva una disminución de la ductilidad.
d) Se produce a menor temperatura cuanto mayor sea la deformación en frío previa.

9.23. En un proceso de recristalización, durante la etapa de recuperación, se nuclean nuevos granos equiaxiales sin defectos.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.24. La fuerza promotora del fenómeno de recristalización es:
a) La disminución de la energía superficial.
b) La eliminación de un exceso de dislocaciones.
c) La eliminación de vacantes en exceso sobre su concentración en equilibrio.

9.25. En la recristalización, el crecimiento de los embriones recristalizados es irreversible.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.26. La fracción de fase recristalizada:
a) Viene dada por $x_R(t) = 1 + \exp((-ct)^n))$.
b) Depende de la temperatura a través de la ecuación $c(T) = c_0 \exp(-Q_R/RT)$.
c) En el tiempo de incubación, es $x_R = 0.1$.

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Universidad Politécnica Sevilla

PREGUNTAS TIPO TEST

9.27. La cinética de la etapa de engrosamiento de grano tras la recristalización puede modelarse por $D = (At)^{\frac{1}{n}}$.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.28. Entre los factores que siguen, existe uno que se opone a la facilidad de recristalización de un metal:
a) Alto grado de deformación en frío.
b) Mayor tiempo de calentamiento a una cierta temperatura.
c) Elementos de aleación (la presencia de impurezas).
d) La deformación por encima de la temperatura de recristalización.

9.29. La temperatura de recristalización de un material:
a) Siempre aumenta por la presencia de impurezas en el mismo.
b) Aumenta si las impurezas presentes precipitan en forma de partículas de segunda fase y disminuye si permanecen en solución sólida.
c) Disminuye si las impurezas presentes precipitan en forma de partículas de segunda fase y aumenta si permanecen en solución sólida.

9.30. La recristalización de un metal es más fácil cuando tiene un alto grado de deformación en frío.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.31. En relación a la temperatura de recristalización, cuál de estas condiciones es incorrecta:
a) Si aumenta la deformación en frío, disminuye la temperatura de recristalización.
b) Si aumenta el tamaño del grano inicial, aumenta la temperatura de recristalización.
c) Si aumenta la temperatura del trabajo en frío, aumenta la temperatura de recristalización.
d) Si aumenta el número de partículas de segunda fase, aumenta la temperatura de recristalización.

9.32. El proceso de recristalización no puede considerarse como una transformación de fase de primer orden, al no haber una temperatura umbral por encima de la cual se activa.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.33. (Avanzado: Necesitará haber leído la Adenda del capítulo para responder a las siguientes cuestiones). La resolución de un microscopio metalográfico es mayor cuanto mayor sea la magnificación de sus lentes.
a) Verdadero.
b) Falso.

9.34. En la preparación metalográfica de muestras para su observación microscópica, el pulido es una etapa previa al:
a) Desbaste.
b) Ataque.
c) Empastillado.
d) Corte.

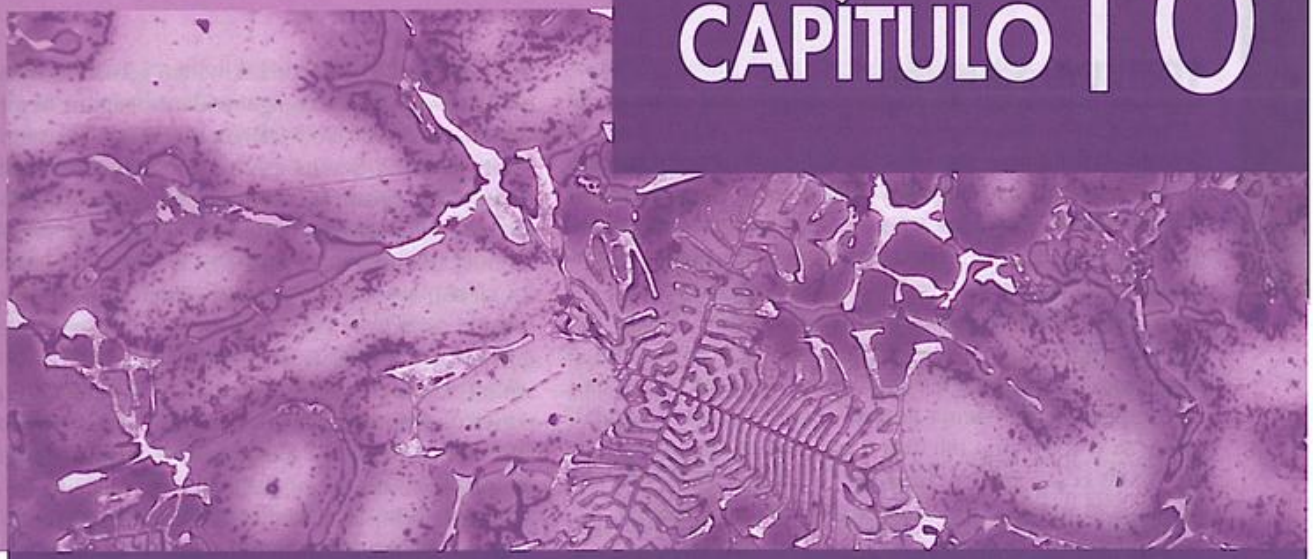
9.35. Una de las siguientes afirmaciones es válida para el desbaste manual:
a) Debe tenerse en cuenta la orientación del grano cristalino.
b) Se realiza en todas las direcciones.
c) Debe girarse 90º la muestra entre cada etapa del desbaste.
d) Ninguna de las anteriores.

9.36. En relación a la preparación metalográfica, elige la opción incorrecta:
a) La extracción puede hacerse mediante sierra o disco abrasivo, siendo el tamaño recomendado de las probetas, aproximadamente, de 20×20×15 mm.
b) El desbaste puede hacerse manualmente o mediante aparatos que se denominan desbastadoras o lijadoras.
c) El pulido de una probeta metalográfica tiene como objeto inmediato revelar la microestructura del material.

Solución de las preguntas tipo test

9.1. (b); **9.2.** (b); **9.3.** (c); **9.4.** (a); **9.5.** (c); **9.6.** (b); **9.7.** (a); **9.8.** (c); **9.9.** (a); **9.10.** (a); **9.11.** (b); **9.12.** (b); **9.13.** (a); **9.14.** (b); **9.15.** (b); **9.16.** (b); **9.17.** (a); **9.18.** (d); **9.19.** (a); **9.20.** (b); **9.21.** (a); **9.22.** (d); **9.23.** (b); **9.24.** (b); **9.25.** (a); **9.26.** (b); **9.27.** (a); **9.28.** (c); **9.29.** (c); **9.30.** (a); **9.31.** (d); **9.32.** (a); **9.33.** (b); **9.34.** (b); **9.35.** (c); **9.36.** (c).

CAPÍTULO 10



Diagramas de equilibrio

CONTENIDO

10.1. Introducción
10.2. Diagramas binarios de tipo I
10.3. Diagramas binarios de tipo II
10.4. Diagramas binarios de tipo III
10.5. Diagramas binarios de tipo IV
10.6. Diagramas binarios más complejos
10.7. Diagramas ternarios

RECURSOS DIGITALES

Nota 10.1. La regla de las fases de Gibbs
Nota 10.2. La regla de la palanca
Nota 10.3. La ecuación de Scheil

Adenda: Trazado de diagramas de equilibrio binarios básicos

© Ediciones Paraninfo

10.1. Introducción

Los materiales puros son importantes en la tecnología, pero mucho más lo son los formados por muchos «ingredientes». Si los materiales formados por un único componente (sea elemento o compuesto) se denominan **materiales puros**, los formados por combinaciones íntimas de diferentes elementos y/o compuestos se denominan **sistemas materiales**. No hay ningún inconveniente en llamar sistema material a un elemento o compuesto puro (estaría hablándose de un sistema de un único componente o **sistema unario**), pero el término normalmente se emplea para referirse a materiales constituidos por dos o más componentes (**binarios**, **ternarios**, **cuaternarios**, etc., y, de forma genérica, **sistemas multicomponentes**).

Los sistemas materiales metálicos suelen denominarse **aleaciones**. Una *aleación* es una *mezcla de dos o más elementos (metálicos o no metálicos) que posee carácter metálico*. Son ejemplos de aleaciones el acero (mezcla de Fe y C), el bronce (mezcla de Cu y Sn) y el latón (mezcla de Cu y Zn). Sin embargo, recientemente, el término *aleación* ha visto extendido su uso al ámbito de los materiales cerámicos y de los poliméricos, por ello, ya no resulta redundante hablar de *aleaciones metálicas*.

El interés por los sistemas materiales se debe a que estos brindan una enorme variedad de propiedades, que multiplica con creces la oferta de los materiales puros. El inconveniente, sin embargo, es la mayor complejidad para comprender su naturaleza y propiedades.

Los sistemas materiales multicomponentes, por lo general, no son homogéneos en la escala micrométrica, sino que, habitualmente, están constituidos por diferentes regiones que pueden tener naturaleza muy distinta (**fases**). Es esta riqueza la que confiere la enorme diversidad de propiedades de la que hacen gala los sistemas materiales.

Como muchas propiedades macroscópicas de los materiales dependen de la microestructura de estos, se hace imprescindible conocer herramientas que ayuden a describir y predecir cómo se constituirán los materiales internamente, en la escala micrométrica, tras tal o cual tratamiento térmico.

Para este fin se han desarrollado los **diagramas de fases en equilibrio**, abreviadamente llamados **diagramas de fases** o **diagramas de equilibrio**, y a ellos dedicaremos este capítulo y los dos siguientes. Antes de abordar su estudio, analizaremos algunos conceptos básicos.

10.1.1. El concepto de equilibrio termodinámico

El concepto de **equilibrio** es uno de los más importantes en la Ciencia y es, además, bastante frecuente. Por ejemplo, la Estática estudia el balance de las fuerzas actuantes en una estructura para que esta no tenga tendencia alguna al movimiento. Cuando esto sucede, la energía potencial del sistema toma un valor mínimo. ¿Servirá este mismo argumento para explicar el equilibrio existente en un sistema material formado por diferentes componentes químicos? Se sabe que sí porque ya se ha utilizado este argumento varias veces a lo largo del libro. En efecto, un sistema material estará en equilibrio termodinámico cuando su energía libre pase por un mínimo, por lo que no tendrá tendencia alguna a abandonar dicho estado, y, entonces, $\Delta G = 0$. En este sentido, la idea de mínimo energético es una buena explicación tanto en el caso mecánico como en el termodinámico. Desgraciadamente, la energía libre no es una magnitud que pueda medirse directamente, por lo que convendría disponer de una definición equivalente, pero más práctica, basada en magnitudes directamente accesibles.

Del mismo modo que para definir la posición de un objeto móvil son necesarias sus coordenadas, para describir el *estado* en el que se encuentra un determinado sistema material son necesarias variables termodinámicas como la *composición*, la *temperatura*, la *presión*, el *volumen*, etc. Obviamente, no todos los estados corresponden a situaciones de equilibrio. Puede decirse que cierto estado es un **estado de equilibrio termodinámico** si las variables termodinámicas que lo caracterizan no varían con el tiempo. Una consecuencia inmediata de esta definición es que, cuando un sistema ha alcanzado un estado de equilibrio, sus variables **intensivas** (esto es, las que no dependen de la masa del sistema, tales como la presión, la concentración, la temperatura y la densidad, entre otras) adoptan el mismo valor en todo el sistema. De existir, por ejemplo, un gradiente de concentraciones, se establecería un flujo difusivo a través del sistema que lo apartaría de la situación de equilibrio. Del mismo modo, si existiera un gradiente térmico, el consiguiente flujo de calor violaría la condición de equilibrio.

Llegados a este punto, conviene hacer una reflexión porque las definiciones inmovilistas que hemos dado para el estado de equilibrio pueden llevarnos a incurrir en equívocos. Conviene no perder de vista que en las situaciones de equilibrio en las que se ven involucrados sistemas materiales, aun cuando en la escala macroscópica, por definición, no se aprecien cambios, en la escala microscópica, la situación es completamente distinta y normalmente es escenario de una intensa actividad. Como ya se vio en el Capítulo 8, para un material elemental a su temperatura de fusión, T_F, se alcanzará un estado de equilibrio entre la fase líquida y la sólida, que se representa por medio de la ecuación $L \rightleftharpoons S$. Se eligió esta representación no caprichosamente, sino para recalcar que el equilibrio macroscópico es el resultado del balance de dos procesos antagónicos ($L \rightarrow S$ y $L \leftarrow S$) que se producen a igual velocidad, contrarrestándose.

Así pues, debido a esta naturaleza dinámica del equilibrio, deben tenerse presentes ciertas consideraciones cinéti-

cas. Si un sistema está en equilibrio y queremos alterar sus condiciones para llevarlo a un nuevo y diferente estado de equilibrio, hay dos opciones para hacerlo. La primera es alterando bruscamente sus condiciones para que se adecuen a las nuevas exigencias. Durante este proceso, magnitudes estadísticas como la presión y la temperatura, definidas solo para estados de equilibrio, quedarán indefinidas y, solo al final del proceso, el sistema alcanzará eventualmente un nuevo estado de equilibrio, caracterizado por cierta presión y cierta temperatura. La segunda forma de proceder sería efectuando los cambios con suma lentitud, de manera **cuasiestática**, para que el sistema estuviera, en todo instante, en una situación muy cercana a la del equilibrio previo. Esto significa que el proceso ha de llevarse a cabo en multitud de pasos, de modo que cada uno de ellos represente una mínima perturbación del estado de equilibrio anterior.

La primera forma de realizar los cambios se denomina **irreversible**, la segunda **reversible**[1]. Aunque, lógicamente, sería deseable que los procesos fueran todos reversibles, en la práctica, estas condiciones resultan inviables (en particular, debido a su necesaria duración infinita). En el mejor de los casos, los procesos nunca serán completamente reversibles.

10.1.2. Tipos de equilibrio

Pero tampoco todos los estados de equilibrio son idénticos. Los equilibrios pueden ser **estables**, **inestables** y **metaestables**. La Figura 10.1 ilustra dos símiles mecánicos que identifican correctamente los tres tipos de equilibrio.

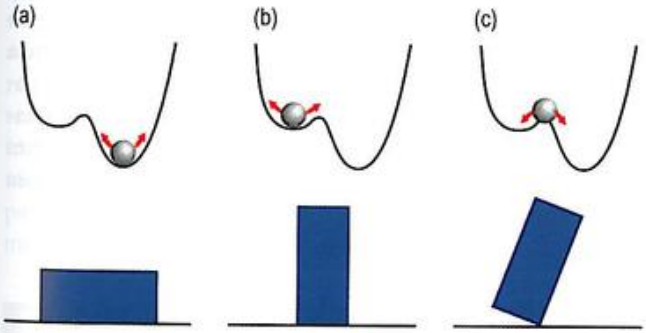


Figura 10.1. Equivalentes mecánicos de los diferentes tipos de equilibrio: a) estable, (b) metaestable y (c) inestable.

Un equilibrio es *estable* cuando el sistema posee la mínima energía libre posible. En estas condiciones, una pequeña variación de un factor externo (temperatura o presión) no altera, apreciablemente, el estado de equilibrio. Esta característica de los equilibrios es especialmente importante. La estabilidad se traduce en una escasa tendencia a los cambios. Como ya se vio en el Capítulo 8, las transformaciones invariantes dotan al sistema de una gran estabilidad.

Ya habíamos mencionado los *estados metaestables* al describir, en el Capítulo 8, la transformación vítrea que permitía la obtención de vidrios. Pese a que las fases así obtenidas no son fases de equilibrio estable, el sistema puede permanecer con ellas indefinidamente, a menos que curse alguna perturbación importante.

Por último, la mejor definición que cabe dar de los estados inestables es apelando a la exclusión: constituyen *estados inestables* todos aquellos que no son ni estables, ni metaestables.

10.1.3. La regla de las fases

La excepcionalidad de los estados de equilibrio tiene, lógicamente, importantes consecuencias. Mediante consideraciones termodinámicas, en 1896, Gibbs enunció una ley (Nota 10.1), conocida como **regla de las fases**, según la cual, en todo sistema material en equilibrio, se cumple que:

$$F + L = C + 2 \qquad (10.1)$$

donde F es el número de fases estables presentes en el sistema material, L es el número de variables independientes (también denominadas **grados de libertad**), y C, el número de componentes que constituyen el sistema.

El valor de C puede ser 1, 2, 3 o mayor aun. Los sistemas con 1 solo componente se denominan *unarios*; los de 2 componentes, *binarios*, y *ternarios* los de 3 componentes[2]. Para un sistema de un único componente, la composición es un dato irrelevante puesto que, por definición, el 100 % del sistema está constituido por ese componente. Sin embargo, para un sistema de dos o más componentes la situación es bastante diferente y es importante describir qué proporción del sistema corresponde a uno o a otro componente. La composición, expresada en función de un determinado componente, no es más que la proporción en la que este interviene. La forma más habitual de expresar las composiciones es por medio de fracciones o porcentajes de la masa total del sistema, aunque son igualmente válidos las fracciones o porcentajes atómicos o molares.

Las variables independientes pueden ser: la *composición* (o *composiciones* cuando coexistan más de un componente),

[1] El carácter *reversible* o *irreversible* de un proceso es una cuestión perfectamente definida en Termodinámica: si ΔS representa la variación total de entropía de un proceso, incluida la producida tanto en el entorno como en el sistema, entonces, un proceso será *reversible* si $\Delta S = 0$ e *irreversible* cuando $\Delta S > 0$.

[2] *Cuaternarios* los de 4, *quinarios* los de 5, *sexinarios* (6), *septenarios* (7), *octonarios* (8), *nonarios* (9), *decinarios* (10), etc.

© Ediciones Paraninfo

la *presión* y la *temperatura*. Sin embargo, a menudo los procesos de interés tecnológico transcurren a presión constante (a la presión atmosférica, claro está), por lo que el número de grados de libertad se reduce en 1. Si este es el caso, la regla de las fases se expresará entonces como sigue:

$$F + L = C + 1 \qquad (10.2)$$

Aunque no es habitual para los sistemas sólidos, puede suceder también que exista alguna ligadura matemática entre las variables (composición, presión y temperatura); ligadura que se denomina **ecuación de estado**. Eso es lo que sucede para los sistemas gaseosos con la conocida **ecuación de los gases perfectos**. Cuando esto sucede, el número de grados de libertad también se ve reducido y será menor de 3.

Supongamos fijada la presión a la que está sometido un sistema. Si este estuviera constituido por un único componente (sistema unario) y se llevase a la temperatura de fusión (T_F), en virtud de la transformación de equilibrio $L \rightleftharpoons S$, estarán simultáneamente presentes dos fases (el líquido y el sólido). La aplicación inmediata de la regla de las fases, Expresión (10.2), lleva a que: $2 + L = 1 + 1$, de donde se deduce que $L = 0$, es decir, no existe ningún grado de libertad; ninguna variable es modificable. Así pues, fijada la presión y llevado a la temperatura T_F, el sistema permanecerá *invariante* en dicho estado. Ya habíamos introducido el concepto de *transformación invariante* en el Capítulo 8, ahora puede precisarse aún más su definición diciendo: *una transformación es invariante si transcurre sin ningún grado de libertad* (por ello, al hablar de las transformaciones invariantes en el capítulo anterior, se indicaba que ocurrían a una determinada temperatura y que las fases presentes debían tener unas composiciones muy concretas).

Si el sistema que mantenemos a presión constante tuviese 2 componentes y no 1, para que el número de grados de libertad fuera nulo, deberían coexistir en equilibrio 3 fases y no 2. En efecto, aplicando la regla de las fases: $3 + L = 2 + 1$, donde L debe valer necesariamente 0. Esta es la razón por la que la transformación eutéctica, la peritéctica y demás transformaciones de primer orden que mencionamos en el capítulo anterior, y que implicaban la presencia simultánea de tres fases, eran transformaciones invariantes.

10.1.4. Diagramas de fases

Para el estudio de sistemas materiales complejos, como pueden ser las aleaciones, es imprescindible el conocimiento y la correcta interpretación de los denominados **diagramas de fases** o **diagramas de equilibrio**. Estos diagramas son representaciones gráficas que muestran las fases existentes en equilibrio en un sistema material, para diferentes composiciones y bajo distintas condiciones de temperatura y presión. Dada la presunción de equilibrio, tales representaciones serán útiles, en sentido estricto, siempre que los calentamientos o enfriamientos a los que se vea sometido el sistema sean suficientemente lentos (es decir, se realicen en condiciones lo más similares posible a las cuasiestáticas ideales). A pesar de que esto no siempre se cumple en la práctica, los diagramas de equilibrio pueden seguir siendo válidos admitiendo pequeñas desviaciones.

Como habrá ocasión de comprobar, lo que realmente convierte a los diagramas en una herramienta tan útil es la amplísima información que contienen acerca del sistema. No solo permiten conocer las fases presentes en equilibrio para unas determinadas condiciones de composición, presión y temperatura del sistema, sino también las composiciones y cantidades relativas de cada una de esas fases, la solubilidad de un componente en otro, la temperatura a la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar, la temperatura a la cual las diferentes fases comienzan a fundir (o a sufrir cualquier otro cambio de estado), las condiciones en las que tienen lugar transformaciones invariantes. En fin, como se ve, una gran cantidad de valiosa información.

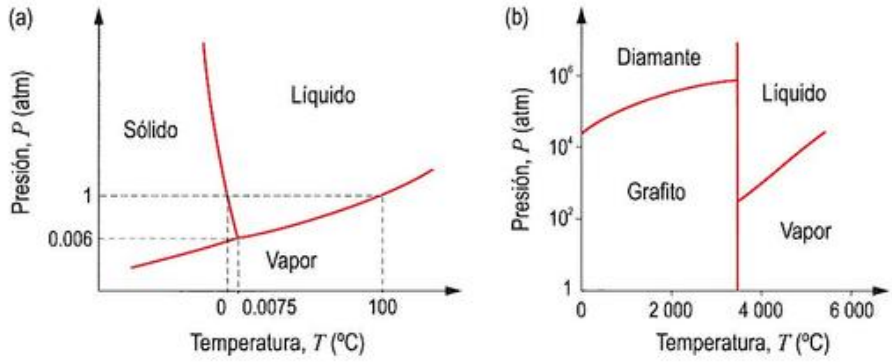


Figura 10.2. Diagrama de equilibrio *PT* de: (a) el agua y (b) el carbono. Aunque útil para componentes puros, no es el tipo de diagrama que nos interesa para describir a los sistemas de más de un componente.

El diagrama de fases de un sistema de un único componente puede consistir sencillamente en una gráfica *Presión* frente a *Temperatura* (**diagrama de fases *PT***), como las mostradas en la Figura 10.2.

Las líneas de estos diagramas de fases, determinadas a través de laboriosas medidas experimentales o sofisticados cálculos teóricos (o de ambos modos), delimitan las regiones de estabilidad de las fases presentes y, además, indican bajo qué precisas condiciones pueden coexistir en equilibrio diferentes fases. Así, la frontera entre el líquido y el vapor define cómo varía el punto de ebullición con la presión o con la temperatura. Por otro lado, la línea sólido-vapor muestra cómo cambia la temperatura de sublimación al variar la presión o bajo qué condiciones pueden coexistir tres fases simultáneamente (los llamados *puntos triples*). Así, por ejemplo, en el primero de los diagramas (Figura 10.2a), puede verse que, bajo las condiciones muy específicas de 0.0075 °C de temperatura y de 0.006 atm de presión, coexisten en equilibrio las tres fases del agua (hielo, agua y vapor de agua).

La Figura 10.2b muestra otro diagrama de fases *PT*, en este caso, referido al carbono. Las fases que incluye son: dos fases sólidas (el diamante y el grafito), el líquido y el vapor. Durante mucho tiempo, lograr la síntesis del diamante a partir de grafito constituyó uno de los sueños más excitantes de la Ingeniería de los Materiales. El diagrama indica que ello puede conseguirse sometiendo al grafito a elevadísimas temperaturas y presiones[3].

Cuando el sistema considerado contiene dos componentes habrá que añadir al diagrama *PT* un eje adicional referido a la composición, con lo que se requerirá una representación tridimensional. Afortunadamente, en la mayoría de los casos, la presión es una constante, por lo que el gráfico vuelve a ser bidimensional, con solo dos ejes: el referido a la temperatura y el referido a la composición. Este tipo de diagramas recibe el nombre de **diagrama de fases *Tx* o *Tc*** (temperatura-composición). (Normalmente, se reserva la letra *c* para indicar la composición expresada en *fracción en masa* y la *x* para expresarla en *fracción molar*. El Ejercicio resuelto 10.1 muestra cómo convertir una en otra).

Ejercicio resuelto 10.1

Para una aleación binaria, encuentre relaciones que permitan convertir las fracciones molares a fracciones en masa (másicas), y viceversa.

[3] El proceso fue llevado a cabo con éxito en 1954 y se emplearon presiones en torno a las 53 500 atm y temperaturas cercanas a los 1 430 °C. El proceso necesitaba, además, la presencia de níquel líquido. En la década de los ochenta, se consiguió sintetizar películas muy finas de diamante a partir de vapor de carbono bajo condiciones mucho menos exigentes (a presiones inferiores a 1 atm y temperaturas en torno a los 1 000 °C e incluso menores).

En la siguiente sección, se abordará el estudio pormenorizado de los principales tipos de diagramas *Tc* de los sistemas binarios, pero antes, hay que matizar dos conceptos que se utilizarán con frecuencia: el de *microestructura* y el de *microconstituyente*.

10.1.5. Microestructura y microconstituyentes

Obviamente, el término **microestructura** alude a la estructura interna de un material observada en la escala microscópica. Ahora bien, como el ámbito de lo microscópico no está perfectamente delimitado, conviene que maticemos aún más. Por *microestructura* entenderemos *el conjunto de características morfológicas observables en los sistemas empleando pocos aumentos (entre 25 y 1 000)*, lo que cae dentro del alcance de la microscopía óptica tradicional[4].

Por otro lado, llamaremos **microconstituyentes** a aquellas partes de un sistema que aparentan ser química y físicamente homogéneas cuando se observan en el microscopio óptico con pocos aumentos (por debajo de 100), pero que pueden estar constituidas por más de una fase (lo que solo es verificable aumentando la magnificación). Por ejemplo, en la transformación eutéctica o eutectoide, estudiadas en el capítulo anterior, el espaciado interlaminar puede resultar tan pequeño que las dos fases sólidas, en forma de laminillas, aparenten ser algo homogéneo a pocos aumentos, por lo que el eutéctico o eutectoide resultante se considera un microconstituyente (Figura 10.3).

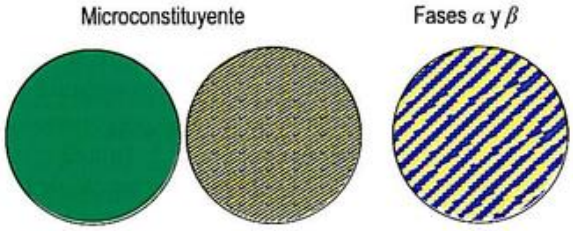


Figura 10.3. La aparente homogeneidad de un microconstituyente, cuando es observado a pocos aumentos, puede desaparecer a medida que se aumenta el poder de magnificación (hacia la derecha de la secuencia). Un microconstituyente puede estar formado por una o más de una fase.

La definición de microconstituyente puede resultar caprichosa y demasiado ligada a la arbitrariedad de la magnificación elegida. Realmente no es así: algunas propiedades de los materiales, sensibles a la microestructura, dependen de las cantidades presentes de los microconstituyentes y no únicamente de las cantidades de las fases copartícipes.

[4] Aunque estrictamente hablando el término *micro* debería hacer referencia a la escala de observación típica de la microscopía óptica, es hoy muy frecuente emplear el término de *microestructura* asociado a lo observado con otras técnicas más potentes, como la microscopía electrónica.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

10.2. Diagramas binarios de tipo I

Corresponden a sistemas con solubilidad total en estado líquido y en estado sólido, cualidad por la que reciben el nombre de sistemas **isomorfos**.

10.2.1. Descripción

En estos sistemas, existirá una única fase líquida que será una disolución (homogénea) compuesta por átomos de los componentes *A* y *B*. Por otra parte, a menores temperaturas, aparecerá una única fase sólida α[5], una solución sólida sustitutiva (SSS) que, dependiendo de la composición concreta de cada aleación, contendrá mayor o menor fracción de átomos de uno u otro componente. (Para que pueda existir solubilidad completa en estado sólido, ambos elementos deben cristalizar en el mismo sistema, ser químicamente semejantes, y la discrepancia de sus radios atómicos debería ser inferior al 15 %; solo así se garantiza que durante la solidificación no habrá tendencia alguna a la segregación).

Tal como avanzamos en el Capítulo 9 al describir las reacciones de precipitación en estado líquido, durante la precipitación, la fase líquida convive con la fase sólida recién formada. Así pues, el diagrama de equilibrio de un sistema material de este tipo deberá mostrar, entre las regiones de la fase líquida de alta temperatura y de la sólida α, una región en la que coexistan ambas fases.

La existencia de esta zona bifásica tiene una importante consecuencia. Solo, para las composiciones extremas de la aleación (donde todo es *A* o es *B*), se produce la transformación de líquido a sólido a una única temperatura (a los correspondientes puntos de fusión de los componentes, que para simplificar denotaremos por T_A y T_B). Para el resto de composiciones, como ya se ha indicado, el proceso de fusión no ocurre a una temperatura concreta, sino que se extiende durante toda una franja de temperaturas cuya magnitud variará de forma gradual con la composición. Esto quizá sea lo más sorprendente de la información encerrada en el diagrama, sin embargo, como veremos para otros tipos de diagramas, es algo completamente habitual en los sistemas formados por más de un componente.

[5] Es costumbre que las soluciones sólidas que aparecen en los diagramas se designen mediante letras griegas. Se procede a nombrar de izquierda a derecha en el diagrama, asignando letras en el orden alfabético: α, β, γ, etc. En el Apéndice C, se muestra el alfabeto griego completo y el nombre en castellano de cada una de sus letras. No obstante, en algunos libros encontrará que las soluciones que aparecen en los extremos de los diagramas se designan con el nombre de los componentes entre paréntesis, esto es, como (*A*) y (*B*), respectivamente. El resto de las fases del interior, en caso de haberlas, se nombran de nuevo con letras griegas.

Un aspecto típico de este tipo de diagramas es el mostrado en la Figura 10.4.

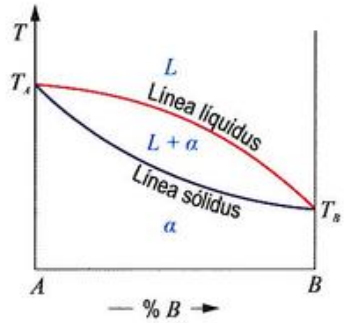


Figura 10.4. Diagrama típico del tipo I. La fase α es una SSS de los dos componentes.

En el eje Y se representa la temperatura, en el eje X, la composición (normalmente expresada en porcentaje en masa del componente *B*; el situado a la derecha). Esta composición varía desde el 0 % en masa de *B*, en el extremo izquierdo, hasta el 100 % de *B*, en el extremo derecho.

En el diagrama, aparecen dos líneas curvas que delimitan las diferentes regiones anteriormente mencionadas (fase líquida, sólida α, y bifásica, formada por la mezcla de las fases líquida y sólida). La línea superior, por encima de la cual todo el sistema se encuentra en estado líquido para cualquier composición, recibe el nombre de **línea líquidus**. La curva inferior, por debajo de la cual todo el sistema se halla en estado sólido, independientemente de la composición, se denomina **línea sólidus**.

A la vista de la Figura 10.4, queda claro que, salvo para las composiciones extremas, la solidificación comienza y concluye a temperaturas situadas en el intervalo entre T_A y T_B. Para cada composición, la solidificación se iniciará a una temperatura relativamente próxima a la temperatura de fusión del componente que se halla presente en mayor proporción (no obstante, estas temperaturas de inicio de la solidificación, que son los puntos de la línea líquidus, no guardan una relación lineal con la composición). Resulta, además, que el sólido que precipita es siempre inicialmente más rico que la mezcla original en el componente con mayor temperatura de fusión, dada su mayor tendencia a la solidificación, independientemente de cuál sea la composición de la aleación.

La mejor forma de analizar la solidificación de cualquier aleación del sistema es a través del estudio de su **curva de enfriamiento (curva *T-t*)**, como la que ya se presentó en el Capítulo 8. Si extraemos energía térmica de alguna de las aleaciones con composiciones extremas del sistema (*A* o *B*), la evolución de la temperatura sería similar a la mostrada en la Figura 8.9. Únicamente, variarían las temperaturas de fusión (el tramo horizontal) y las pendientes de los tramos inclinados, dependientes de las capacidades caloríficas de cada

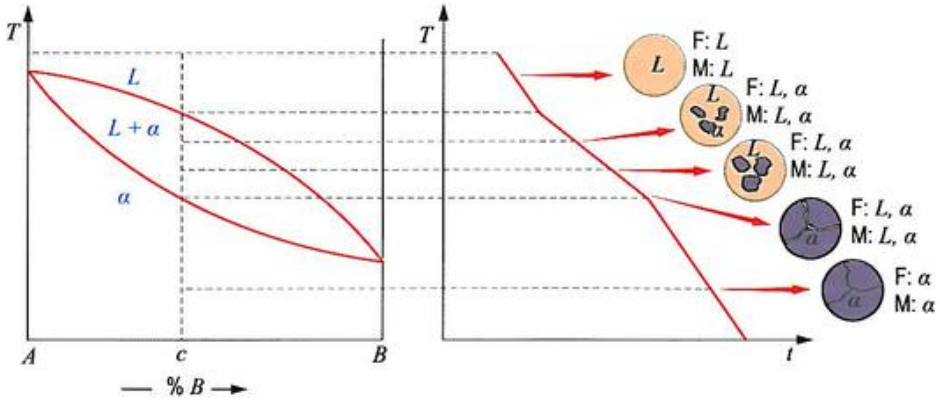


Figura 10.5. Curva de enfriamiento típica, para una composición intermedia, en un diagrama de tipo I.

componente. Sin embargo, la curva de enfriamiento que registraríamos para una aleación de composición intermedia sería parecida a la mostrada en la Figura 10.5.

Como puede comprobarse, el tramo horizontal de la Figura 8.9 es sustituido por un tramo inclinado, que corresponde a la travesía de la región bifásica del diagrama. La inclinación de este tramo intermedio es algo inferior a la de los tramos inicial y final. Esto se debe a que la capacidad calorífica *efectiva* de la mezcla es mayor debido a que el proceso de precipitación es exotérmico, lo que compensa, en parte, la cantidad de calor extraído, por lo que la temperatura disminuye más lentamente. La Figura 10.5 muestra, además, cómo evoluciona la microestructura del sistema a medida que desciende la temperatura, con indicación de las fases (F) y microconstituyentes (M) presentes.

Dicha evolución microestructural corresponde a la descripción del proceso de precipitación realizada en el Apartado 9.3. Justo por debajo de la temperatura de líquidus, en el seno del líquido, comienza el proceso de nucleación (precipitación) de pequeños cristales de la solución sólida α. A medida que desciende la temperatura, la fracción de sólido va aumentando porque cada vez son más los núcleos de α y mayor su tamaño. Por debajo de la temperatura de sólidus, los cristales de α han ocupado completamente todo el volumen, el líquido ha desaparecido y el sistema ha solidificado en una estructura granular, policristalina.

Los diagramas de tipo I, pese a su sencillez, no son meros artilugios académicos. Realmente, existen sistemas que exhiben este tipo de diagramas. Entre los sistemas binarios que presentan un diagrama de tipo I, pueden citarse: el de níquel-cobre (Ni-Cu), el de bismuto-antimonio (Bi-Sb) o el de óxido de magnesio-óxido de hierro (MgO-FeO) (en este último ejemplo, los componentes no son elementos, sino compuestos). A veces, las situaciones reales son ligeramente más complejas: en algunos sistemas, puede ocurrir que la línea de líquidus tenga un máximo o un mínimo (Figura 10.6), lo que no impide que puedan seguir catalogándose como diagramas de tipo I.

Para estos sistemas atípicos, las aleaciones de composición c_m (la composición del máximo o del mínimo) tienen una solidificación análoga a la de un componente puro: comienza y termina a la misma temperatura y da lugar a un único sólido de la misma composición del líquido a partir del cual solidifica. Las aleaciones o sistemas con este comportamiento se denominan de **fusión congruente**. Los sistemas Au-Ni y Tl-Pb presentan esta peculiar característica.

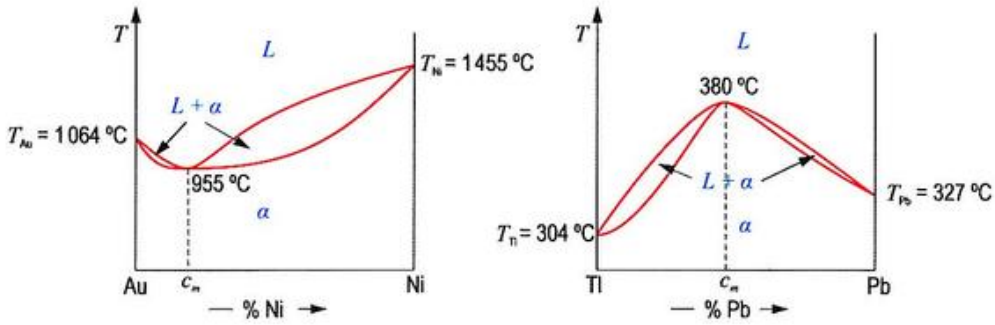


Figura 10.6. Diagramas de tipo I atípicos para sistemas con fusión congruente. Ejemplos Au-Ni y Tl-Pb.

10.2.2. La regla de la palanca

Siempre que nos encontremos en una región monofásica del diagrama, determinar la composición de la fase en cuestión es algo bien sencillo, pues esta coincide con la composición total del sistema. En una región bifásica del diagrama, sin embargo, el procedimiento no es tan simple. Para determinar la composición de las fases que coexisten en equilibrio a una temperatura dada dentro de una región bifásica, debe trazarse a dicha temperatura una línea horizontal (**línea de enlace** o **reparto**) y extenderla hasta que intersecte a las líneas que delimitan dicha región. Las composiciones correspondientes a estos dos puntos de intersección son las buscadas (las de ambas fases). La Figura 10.7 ilustra este procedimiento.

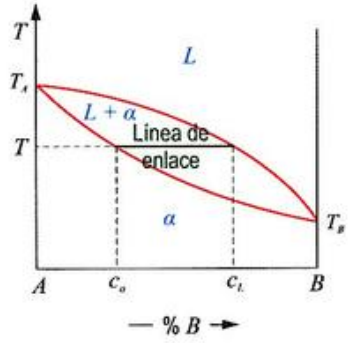


Figura 10.7. Línea de enlace a la temperatura T en un diagrama de tipo I. Los puntos de intersección con las líneas sólidus y líquidus marcan las composiciones de las porciones sólida y líquida de la región bifásica (c_α y c_L, respectivamente).

Según el procedimiento descrito, cualquier aleación con composición comprendida entre los valores c_α y c_L de la Figura 10.7, a la temperatura T, será una mezcla de sólido y líquido, con composiciones c_α y c_L, respectivamente, sea cual sea la composición de la aleación.

Pero ¿a qué se debe este modo de proceder? Se trata de una consecuencia directa de la regla de las fases. En efecto, aplicando la regla de las fases en la región bifásica del diagrama, debe cumplirse que $F + L = C + 1$, por lo que se tendrá que $2 + L = 2 + 1$, de donde $L = 1$; esto es, un solo grado de libertad, lo que quiere decir que, una vez elegida la temperatura, las composiciones de las fases quedan automáticamente impuestas. Se comprende así por qué las líneas de sólidus y líquidus son únicas para un sistema dado.

La otra cuestión que se presenta cuando se tienen dos fases en equilibrio es determinar las *cantidades relativas* de cada una de ellas. Resulta evidente que, si dos aleaciones distintas de un mismo sistema presentan a una cierta temperatura fases sólidas y líquidas de la misma composición, las cantidades relativas de esas fases habrán de ser diferentes, de modo que la composición total de cada aleación sea la correspondiente.

Para la determinación de estas cantidades relativas, hay que aplicar la denominada **regla de la palanca** sobre la línea de enlace. Según esta regla, cuya demostración puede encontrarse en la Nota 10.2, las fracciones relativas de cada una de las fases presentes, que designaremos por f_α y f_L, para una aleación de composición c, se calcularán como[6]:

$$f_\alpha = \frac{c_L - c}{c_L - c_\alpha} \qquad (10.3a)$$

$$f_L = \frac{c - c_\alpha}{c_L - c_\alpha} \qquad (10.3b)$$

Ahora puede comprenderse el porqué del nombre de *regla de la palanca*: la cantidad de cada fase se calcula de igual modo que la fuerza que tendríamos que aplicar en cada extremo de una palanca imaginaria constituida por la línea de enlace y con punto de apoyo en el punto de composición de la aleación para mantenerla en equilibrio; esto es, será directamente proporcional al brazo opuesto de la palanca e inversamente proporcional al brazo total de la palanca (Figura 10.8). Si preferimos expresarnos en porcentajes, emplearemos F_α y F_L y, lógicamente, $F_\alpha = 100 f_\alpha$ y $F_L = 100 f_L$. Naturalmente, ha de cumplirse que $f_\alpha + f_L = 1$ y que $F_\alpha + F_L = 100$.

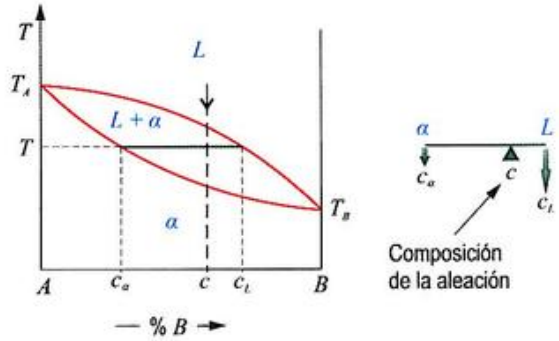


Figura 10.8. Aplicación de la regla de la palanca en la región bifásica de un diagrama de tipo I.

La aplicación de la regla de la palanca permite predecir, como ya se avanzó en el Apartado 9.3, que, a medida que enfriamos y nos adentramos en la región bifásica, progresivamente va aumentando la proporción de fase α (el brazo derecho[7] de la palanca va haciéndose cada vez mayor) y va disminuyendo la proporción de líquido hasta desapa-

[6] Se calcularían de igual modo si las composiciones estuviesen referidas como fracciones molares y no en masa.

[7] En el caso de que $T_A < T_B$, la forma del diagrama cambiaría y habría que hablar del brazo izquierdo de la palanca.

© Ediciones Paraninfo

recer completamente. Además, los primeros cristales de α son mucho más ricos en el componente A que los siguientes (Figura 10.9).

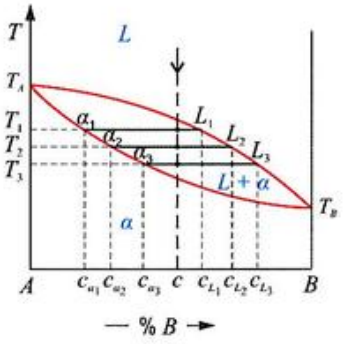


Figura 10.9. Variación de la composición del sólido y del líquido de la región bifásica a medida que desciende la temperatura. Tanto la fase sólida como la líquida van enriqueciéndose en el componente con menor punto de fusión (en este caso B).

A pesar de la afirmación anterior, si el proceso de enfriamiento es lo suficientemente lento, los cristales de fase α se homogeneizan por difusión a medida que crecen y todo su volumen poseerá la misma composición, como se muestra en la Figura 10.10.

10.2.3. Efectos debidos a la ausencia de equilibrio

Así pues, si el enfriamiento se realiza con suficiente lentitud (en condiciones de equilibrio), los procesos de difusión atómica aseguran que todo el núcleo de fase α tendrá una composición uniforme y homogénea: la dictada por el diagrama de equilibrio a cada temperatura. Pero ¿y si el enfriamiento se produce tan rápidamente que la velocidad de difusión resulte relativamente lenta? Entonces, los cristales no llegarán a ser completamente homogéneos y se establecerá dentro de ellos un gradiente de composición, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 10.11a, y, en su aspecto real, en la Figura 10.11b. Este fenómeno se conoce con el nombre de **microsegregación** o **microsegregación intragranular**[8].

[8] También designado por el anglicismo *coring*.

Ejercicio resuelto 10.2

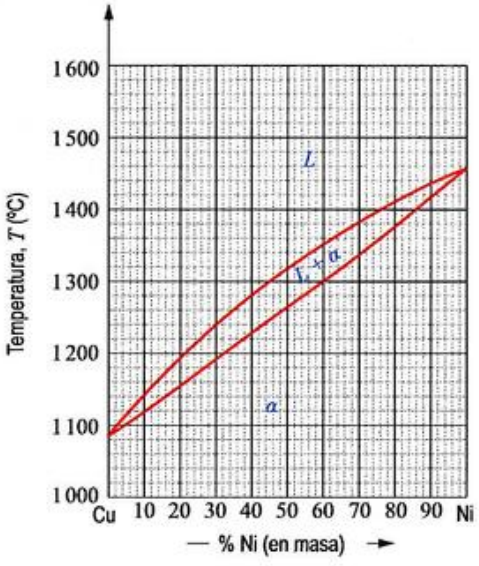
Una aleación equimolar de Cu-Ni se calienta hasta la región bifásica ($\alpha + L$). Si la composición de la fase α es del 60 % Ni (porcentaje en masa), determine:

a) La temperatura a la que se halla la aleación.

b) La composición de la fase líquida.

c) Las fracciones de ambas fases.

Datos: M(Ni) = 58.71 g/mol y M(Cu) = 63.55 g/mol.



En la Figura 10.11a, se representa el proceso de crecimiento de unos núcleos que sufren microsegregación. Para un diagrama con $T_A > T_B$, la composición promedio $\overline{\alpha}_i$ (expresada en % B) es siempre inferior al valor α_i que tendría en condiciones de equilibrio. Esto es así porque el interior del núcleo tiene una composición (en B) menor que la de su superficie. Compárese con la Figura 10.10, que describe la situación de equilibrio.

En la Figura 10.11b, la fase denominada α se forma directamente a partir del líquido, adoptando morfología dendrítica (ver Apartado 8.9). La excesiva velocidad de enfriamiento del material durante la solidificación origina microsegregación en la fase α, que se revela bajo el microscopio como una degradación del color de la fase; clara en su centro y oscura en el borde.

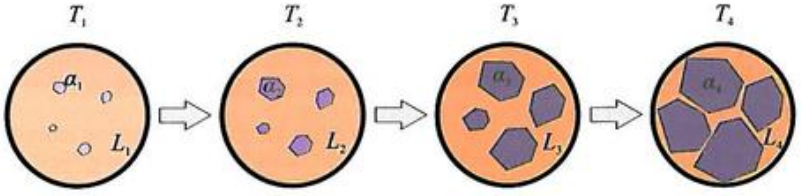


Figura 10.10. Crecimiento de un núcleo de fase α en el seno del líquido, a medida que la temperatura desciende ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$) muy lentamente.

© Ediciones Paraninfo

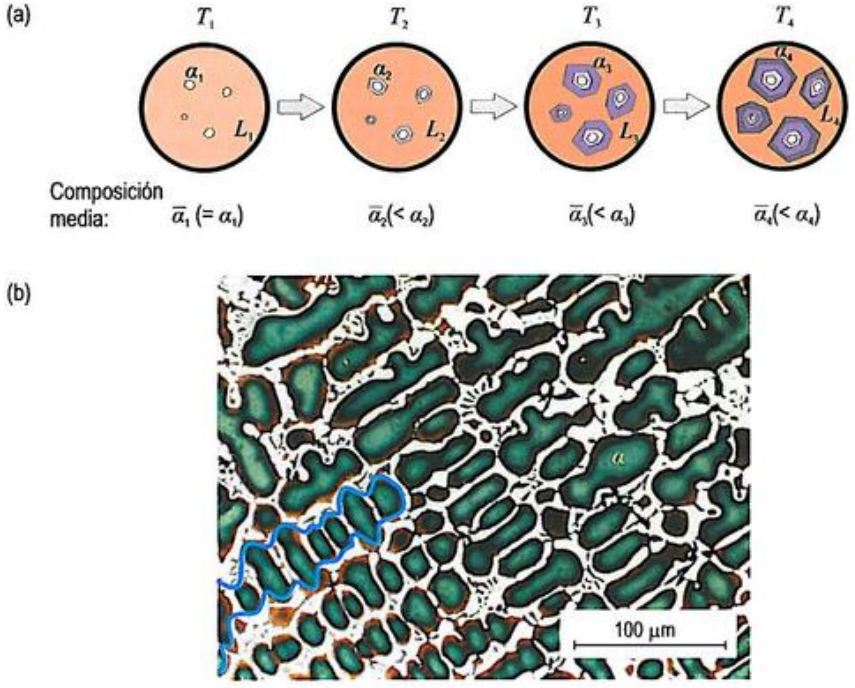


Figura 10.11. (a) Crecimiento de un núcleo que sufre microsegregación. (b) Muestra de una aleación Cu-4.5P, fabricada mediante fundición, observada por microscopía óptica. Para facilitar la comprensión de esta microestructura, sobre la imagen, se ha esbozado con trazo azul el contorno de una dendrita de α. Tenga muy presente la distinta tonalidad de los gramos de α; esa es la evidencia de la existencia de microsegregación.

A la temperatura T_1, (ver la Figura 10.12), el sólido que empieza a formarse sí tiene exactamente la composición que dicta el diagrama de equilibrio, pero para temperaturas inferiores, el sólido no tendrá tiempo de alcanzar la uniformidad y su composición promedio, expresada en porcentaje de B, será algo inferior a la predicha por el diagrama (para el caso de un diagrama con $T_A > T_B$). Si tuviésemos que reflejar este fenómeno en el diagrama, la línea sólidus tendría que desviarse hacia la izquierda, tal como muestra la línea discontinua de la Figura 10.12.

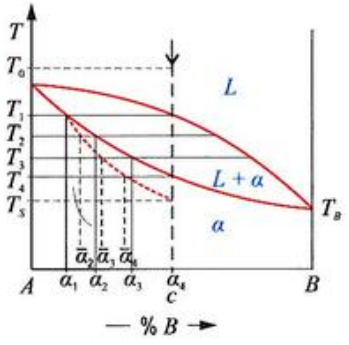


Figura 10.12. Desviación de la línea sólidus producida por condiciones de enfriamiento de no equilibrio.

Este desvío de la línea sólidus se traduce en que el proceso de solidificación concluye a una temperatura, T_S, más baja que la indicada por el diagrama de equilibrio. La línea líquidus apenas se vería afectada porque el ritmo de difusión atómica en el seno del líquido sigue siendo comparativamente alto (normalmente, varios órdenes de magnitud superior al característico de los sólidos), además del hecho de que, en el líquido, los procesos convectivos favorecen la homogeneización.

Existen modelos teóricos que permiten trazar la línea sólidus de inequilibrio. Para ello, es preciso conocer la composición del sólido que está formándose justo en la interficie líquido-sólido. Si k es el denominado **coeficiente de redistribución de equilibrio**, definido como $k = c_S/c_L$, siendo c_S y c_L las composiciones (expresadas en masa) del sólido y del líquido en equilibrio en la interficie, respectivamente, c es la composición de la aleación, y f_S representa la fracción en masa de fase sólida, entonces, según la denominada **ecuación de Scheil** (Nota 10.3), puede establecerse que:

$$c_S = kc\left(1 - f_S\right)^{(k-1)} \tag{10.4}$$

Para calcular la composición promedio de todo el sólido $(\bar{c}_S)$, es necesario hacer cálculos adicionales. Aplicando la regla de la palanca, se obtiene:

$$f_S = \frac{c_L - c}{c_L - \bar{c}_S} \tag{10.5}$$

por lo que:

$$\bar{c}_S = \left[c - c_L(1 - f_S)\right]/f_S \qquad (10.6)$$

Teniendo en cuenta que $k = c_S/c_L$, despejando de (10.4), obtenemos que $f_S = 1 - (c_L/c)^{1/(k-1)}$ que al sustituir en la Expresión (10.6), conduce finalmente a:

$$\bar{c}_S = \frac{c\left[1-(c_L/c)^{k/(k-1)}\right]}{1-(c_L/c)^{1/(k-1)}} \qquad (10.7)$$

Así pues, si se conoce la dependencia de c_L con la temperatura (la misma que describe la línea líquidus), es posible representar la evolución de $\bar{c}_S$ a medida que disminuye la temperatura. Debe señalarse, no obstante, que, en la mayoría de los procesos de solidificación, la magnitud de la segregación es usualmente menor que la calculada a través de la *ecuación de Scheil*. Esto es debido a que la difusión en estado sólido no está completamente inhibida, y a que, en la práctica, el coeficiente de redistribución no solo no es constante (las líneas líquidus y sólidus no son rectas), sino que, además, resulta ser dependiente de la velocidad de enfriamiento. Además, la formación de dendritas altera en parte el régimen de solidificación y puede dar lugar a nuevos fenómenos.

En el caso de que la formación de dendritas haya sido especialmente intensa, al final del proceso de solidificación, justo por encima de T_S, puede quedar cierta cantidad de líquido retenido entre los brazos de las dendritas. Este líquido, muy rico en el componente *B*, según se observa en el diagrama de la Figura 10.12, terminará solidificando, pero si la velocidad de enfriamiento es excesivamente rápida, originará porosidad (debido a la contracción del líquido al solidificar) y regiones de composición diferente a la de su entorno, lo que puede ocasionar incluso porosidad. Se trata de un nuevo fenómeno, distinto de la microsegregación intragranular, que es conocido como **microsegregación interdendrítica** (Figura 10.13).

Ejercicio resuelto 10.3

Para un sistema binario de tipo I, en función de la fracción de sólido f_S:

a) Encuentre la distribución radial de composición de una esfera que va solidificando a partir de líquido en condiciones de inequilibrio.

b) Exprese la composición promedio de dicha esfera.

c) Demuestre que el resultado coincide con la Expresión (10.7).

10.3. Diagramas binarios de tipo II

Corresponden a sistemas con solubilidad total en estado líquido y completa insolubilidad en estado sólido.

10.3.1. Descripción

Debido a que, en estado líquido, la solubilidad es total, en el diagrama de fases correspondiente, solo aparecerá una única fase líquida. Por su parte, la insolubilidad total en estado sólido impone que solo podrán aparecer como fases sólidas los componentes del sistema en estado puro y ninguna solución sólida. Este tipo de diagrama es posible entre componentes con temperaturas de fusión que sean relativamente parecidas, pero diferente patrón cristalino, distinta naturaleza química y desiguales radios atómicos, lo que impide que puedan aparecer conjuntamente y constituir una misma fase

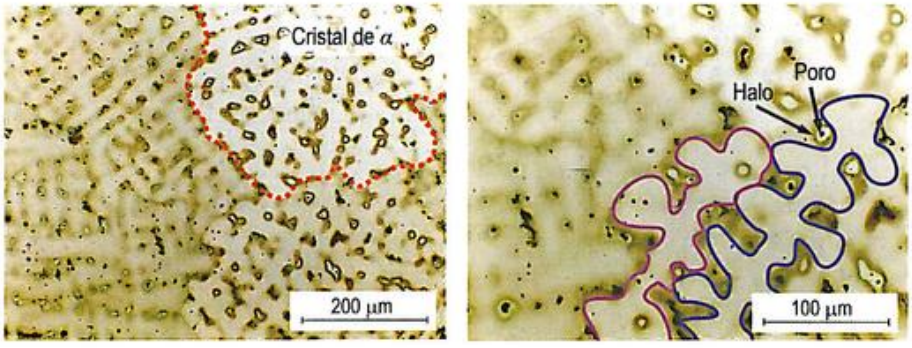


Figura 10.13. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de un bronce (aleación Cu-4Sn) que ha solidificado en condiciones de inequilibrio. En el material monofásico (fase α) resultante, se ha señalado con línea discontinua uno de los granos. En el interior de los granos, aparecen los halos característicos de la microsegregación interdendrítica. Cada uno de ellos, generalmente, encierra a su vez a un poro (puntos negros) formado por la contracción que sufren las porciones líquidas encerradas en posiciones interdendríticas al solidificar.

© Ediciones Paraninfo

sólida. Rigurosamente hablando, no existen sistemas reales con completa insolubilidad en estado sólido. Por exigua que sea, siempre existe cierta solubilidad, aunque puede ser tan restringida que, en términos prácticos, puede hablarse de *in*-**solubilidad total**. Un sistema real que encaja bien con estos supuestos es el formado por el cadmio y el bismuto (Cd-Bi).

Las características anteriormente señaladas de los componentes del sistema llevan a que, a diferencia de lo que ocurría en los diagramas de tipo I, las líneas líquidus (que marcan el comienzo de la solidificación) siempre descienden a medida que aumenta la proporción de soluto (Figura 10.14a). El descenso será tanto más pronunciado cuanto mayor sea la proporción de soluto. Dado que los componentes no tienen ninguna solubilidad en estado sólido, los sólidos que precipitan son completamente puros (100 % *A* o 100 % *B*). Como, dentro de las regiones bifásicas que las líneas líquidus delimitarán, los extremos de la línea de enlace marcan las composiciones de las fases líquida y sólidas, se concluye que la línea sólidus debe discurrir paralelamente al eje vertical que marca la composición 100 % del componente en cuestión.

Por otra parte, dado que las líneas de líquidus de ambos lados del diagrama descienden, es obvio que habrán de cruzarse en un punto, denotado como *E* en la Figura 10.14b. En una aleación con la composición del punto de corte (c_E) enfriada por debajo de la temperatura de corte (T_E), deberían aparecer a la vez los sólidos *A* y *B* puros. De acuerdo con la regla de las fases, la confluencia de tres fases (los dos sólidos mencionados y el líquido) delataba la presencia de una transformación invariante, esto es, un proceso con cero grados de libertad en el que están fijadas la temperatura y las composiciones de todas las fases. Como se describió en el capítulo anterior, la transformación que aquí interviene es la denominada **transformación eutéctica**, que viene dada por:

$$L(c_E\,\%\,B) \xrightleftharpoons{T_E} A(0\,\%\,B) + B(100\,\%\,B) \qquad (10.8)$$

Evidentemente, durante el enfriamiento de cualquier aleación con composición diferente de c_E, también se atravesará la temperatura T_E, por lo que también tendrá lugar la misma transformación. Esto significa que la línea de sólidus, que indica el final de la solidificación, se completará con un tramo horizontal a dicha temperatura y se unirán los tramos verticales que partían desde las temperaturas de fusión de los componentes. La Figura 10.14c muestra el aspecto típico de un diagrama que responde a estas características.

El punto *E* del diagrama, se denomina habitualmente **punto eutéctico**, y el sistema que tuviese su composición (c_E) comenzaría a fundir a la temperatura más baja posible[9] para el sistema considerado. Además, el proceso de fusión, tal como sucedía con los componentes puros, transcurriría a una única temperatura, no en un rango, como le sucede al resto de las composiciones. Esta fusión, no obstante, no puede catalogarse como congruente puesto que la solidificación origina, aunque mezclados muy finamente, dos sólidos diferentes (*A* y *B*) y no uno, con composición c_E, como es requisito.

La singularidad del punto eutéctico justifica que se utilice para clasificar a los sistemas en función de su composición. Así, la aleación de composición c_E se denomina **aleación eutéctica**, las aleaciones con $c < c_E$ se denominan **hipoeutécticas** y las aleaciones con $c > c_E$, **hipereutécticas**. La clasificación no es un mero capricho: las microestructuras finales de las aleaciones de un tipo u otro son claramente diferentes, como también lo serán las propiedades que de ellas se deriven.

10.3.2. Curvas de enfriamiento características

En la Figura 10.15, se detalla la evolución microestructural que acompaña a cada tramo de las curvas de enfriamiento obtenidas para tres hipotéticas aleaciones de diferentes composición: ① *eutéctica*, ② *hipoeutéctica* y ③ *hipereutéctica*. (Nó-

[9] Como se dijo en el capítulo anterior, la palabra *eutéctico* procede del término griego *eutektós* que significa «que funde bien».

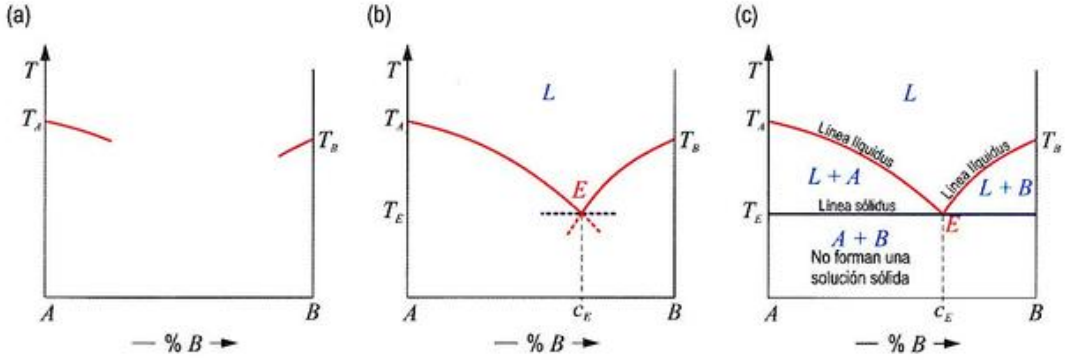


Figura 10.14. (a) Descenso de las líneas líquidus. (b) Intersección de las líneas líquidus. (c) Aspecto de un diagrama binario de tipo II.

tese que resulta manifiestamente claro que los conceptos de *microconstituyente* (M) y *fase* (F) no siempre son coincidentes).

Consideremos, en primer lugar, una aleación que tiene, exactamente, la composición eutéctica (composición ① en la Figura 10.15) y que está siendo enfriada. Por encima de la temperatura de la transformación eutéctica, la aleación se halla en estado líquido y forma una solución homogénea. Al alcanzar la temperatura T_E, se inicia la solidificación del líquido, que concluye sin que la temperatura se haya alterado lo más mínimo. Esto es debido, como se sabe, al carácter invariante de la transformación eutéctica. Si el sistema no es perturbado, continuaría en equilibrio a la temperatura T_E indefinidamente. Pero, si fuera perturbado, el sistema reaccionaría de modo tal que se minimizasen los efectos de la perturbación. Así, por ejemplo, durante un enfriamiento, el equilibrio se desplazaría hacia la derecha:

$$L(c_E\,\%\,B) \xrightleftharpoons{T_E} A(0\,\%\,B) + B(100\,\%\,B) \qquad (10.9)$$

Esto es, en el sentido de la reacción exotérmica, oponiéndose así a la pérdida de calor debida al enfriamiento. En cambio, durante un calentamiento, el equilibrio se desplazaría hacia la izquierda (en el sentido endotérmico) con el fin de absorber la energía térmica adicional suministrada.

$$L(c_E\,\%\,B) \xrightleftharpoons{T_E} A(0\,\%\,B) + B(100\,\%\,B) \qquad (10.10)$$

En cualquier caso, la temperatura permanecería inalterada y eso explicaría por qué aparece el tramo horizontal en la curva de enfriamiento de la Figura 10.15① (y también para las referidas a las demás composiciones).

Como se deduce de la ecuación de transformación eutéctica, tras esta, el sólido obtenido será una mezcla de dos fases, que constituyen, no obstante, un único microconstituyente: el *sólido eutéctico*. La evolución microestructural seguida se muestra esquemáticamente en la curva de enfriamiento de la Figura 10.15①.

La situación es claramente diferente para una aleación *hipoeutéctica*. La solidificación se inicia cuando la temperatura disminuye por debajo de la línea líquidus. Entonces, en el seno del líquido, comienzan a nuclear pequeños cristales de sólido *A*; dado que este sólido se origina antes de que tenga lugar la transformación eutéctica, se denomina **preeu-**

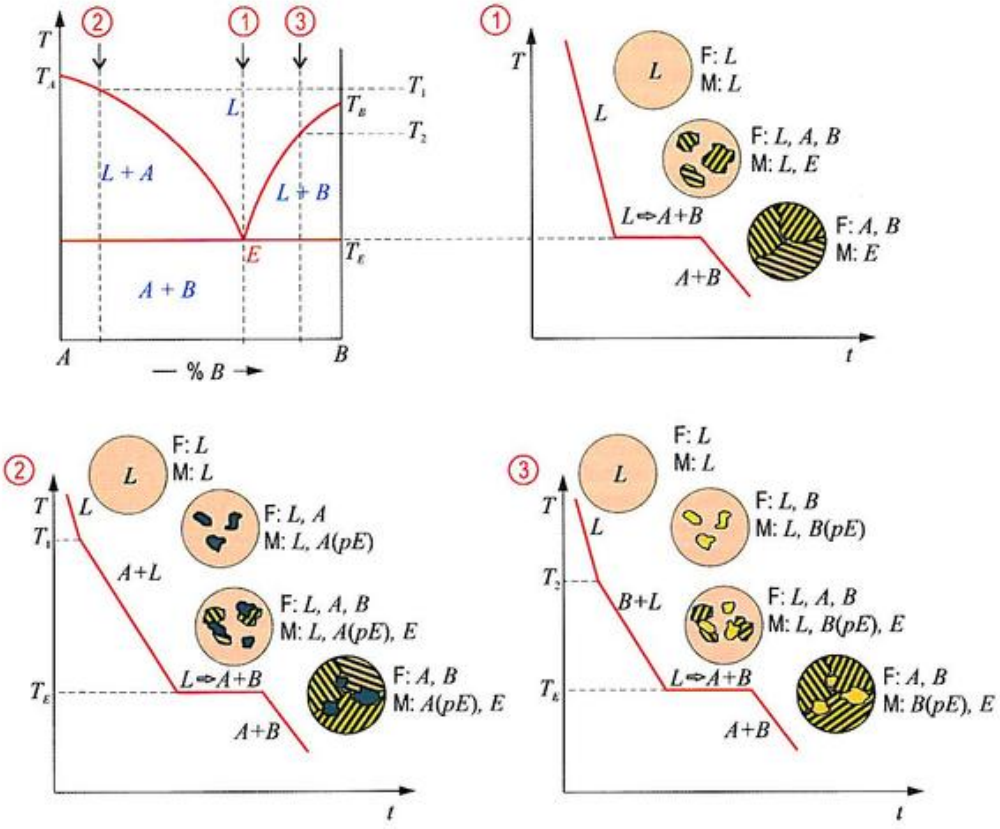


Figura 10.15. Curvas de enfriamiento para diferentes composiciones de un sistema binario con diagrama de tipo II. Clave: L = líquido, E = eutéctico, pE = preeutéctico.

© Ediciones Paraninfo

téctico[10]. Conforme descendemos la temperatura, la cantidad de A va aumentando paulatinamente a medida que este precipita desde el líquido. Paralelamente, la cantidad de líquido presente va disminuyendo de manera progresiva y su composición, que varía según indica la línea de líquidus, va acercándose, por tanto, a c_E. Cuando la temperatura alcanza el valor de T_E, se inicia la nucleación del sólido eutéctico, preferentemente sobre los núcleos ya formados del A preeutéctico. Concluida la transformación, todo el líquido se habrá transformado en eutéctico. La microestructura así obtenida continuará inmutable a medida que la temperatura desciende hasta la temperatura ambiente. La evolución microestructural que se ha descrito se muestra esquemáticamente en la curva de enfriamiento de la Figura 10.15②.

Una situación completamente similar se produce cuando la aleación es *hipereutéctica*. La diferencia estriba en que el primer sólido que solidifica (el preeutéctico) es en este caso B y no A. Por todo lo demás, la situación es completamente idéntica, como se muestra en la Figura 10.15③.

Aun cuando no estamos prestando importancia a la forma exacta de la curva de enfriamiento, conviene decir que la pendiente promedio de los tramos que marcan la evolución a través de la zona bifásica eutéctica (el tramo final de las curvas de la Figura 10.15) debe ser similar a la que se observaría durante el enfriamiento de los sólidos componentes[11]. Esto es así porque, durante dicha travesía, no se produce liberación de calor significativa (como sí sucedía durante la precipitación, por ejemplo, en los diagramas de tipo I o en la precipitación de la fase preeutéctica en los diagramas de tipo II).

Así pues, como norma general, al trazar una curva de enfriamiento, dibujaremos más inclinados los tramos correspondientes a regiones monofásicas, y menos inclinados, los correspondientes a regiones bifásicas, salvo que estas estén delimitadas por paredes verticales, en cuyo caso se representarán como si fueran monofásicas.

[10] Es más común encontrar en la bibliografía el término *proeutéctico* (del inglés, *proeutectic*), con el mismo significado. Aunque, en español, el prefijo *pro-* tuvo, entre otros, el matiz de «precedencia» en el tiempo (como atestiguan los términos *prólogo* o *procónsul*, por ejemplo), lo cierto es que este es un matiz que parece haberse diluido. En la actualidad, el sentido de «precedencia temporal» lo otorga más claramente el prefijo *pre-*. Es por esto que preferimos el término *preeutéctico*.

[11] Aunque se tratará con detalle en la Nota 11.1 del capítulo siguiente, baste ahora decir que la mayor o menor pendiente de las curvas de enfriamiento obtenidas en condiciones de equilibrio depende del calor específico de la muestra. Como sucede, además, que el calor específico de una mezcla como el sólido eutéctico puede calcularse como una media ponderada de los calores específicos de los sólidos componentes, empleando las fracciones másicas como factores de ponderación, resultará que el calor específico del sólido eutéctico siempre tomará un valor comprendido entre el de uno y el de otro. (Y, naturalmente, si se supone que el de los dos componentes es el mismo, como está suponiéndose, por simplicidad, en nuestros gráficos, también será igual el correspondiente al sólido eutéctico).

10.3.3. Efectos debidos a la ausencia de equilibrio

La evolución microestructural descrita anteriormente corresponde a enfriamientos realizados en régimen de equilibrio. Un sistema de tipo II sometido a enfriamiento demasiado rápido, esto es, en condiciones de inequilibrio, se comportaría como si la temperatura de transformación eutéctica hubiese descendido y el punto eutéctico se hubiera desplazado a la derecha o a la izquierda dependiendo de si el componente con mayor punto de fusión es B o A, respectivamente. La Figura 10.16 ilustra estos dos casos.

En primer lugar, hay que considerar una aleación con una composición igual a c_E, la del punto eutéctico, para un sistema con diagrama de equilibrio como el mostrado en la Figura 10.16a. Si dicha aleación se enfriara lentamente desde el estado líquido, daría lugar a un sólido eutéctico formado por las fases A y B, como ya se ha visto. Sin embargo, si el enfriamiento fuera suficientemente rápido, el sólido B (el de más alto punto de fusión) tendría dificultades para nuclear hasta que la temperatura hubiera descendido significativamente por debajo de T_E, la temperatura de equilibrio de la transformación eutéctica. Esto es debido a que, por lo general, este componente con mayor punto de fusión tendrá también un mayor calor latente de fusión y, por tanto, será el que más dificultad tenga para deshacerse de él cuando la temperatura disminuye rápidamente, aun cuando su tendencia a la solidificación sea mayor. Sin embargo, el sólido A, con menor temperatura de fusión, tendrá menos dificultades para nuclear y probablemente sí lo logrará a una temperatura justo por debajo de T_E. Tras su nucleación, el contenido en B del líquido remanente aumentaría en la forma mostrada por la prolongación punteada de la línea líquidus (Figura 10.16a). Finalmente, cuando el sólido B lograse nuclear, resultaría un sólido eutéctico con más B y menos A que el obtenido en condiciones de equilibrio. Por lo tanto, una aleación con la composición c_E enfriada rápidamente presentará una microestructura que contiene preeutéctico A y el eutéctico de no equilibrio. Solo aquella aleación con composición c'_E tendrá una microestructura completamente eutéctica (Figura 10.16a). Así pues, todo sucede como si la temperatura de transformación eutéctica hubiese descendido y el punto eutéctico se hubiera trasladado hacia la derecha.

Una situación simétrica se obtiene cuando es el componente A el que tiene un punto de fusión más alto. La Figura 10.16b ilustra las modificaciones a tener en cuenta en este caso.

El descenso de la temperatura de transformación eutéctica puede tener consecuencias prácticas nefastas. Supongamos una aleación que fue solidificada en condiciones de inequilibrio. A la vista del diagrama, podría pensarse que una pieza fabricada con ese material sería capaz de permanecer sin fundir hasta una temperatura ligeramente inferior a T_E. La

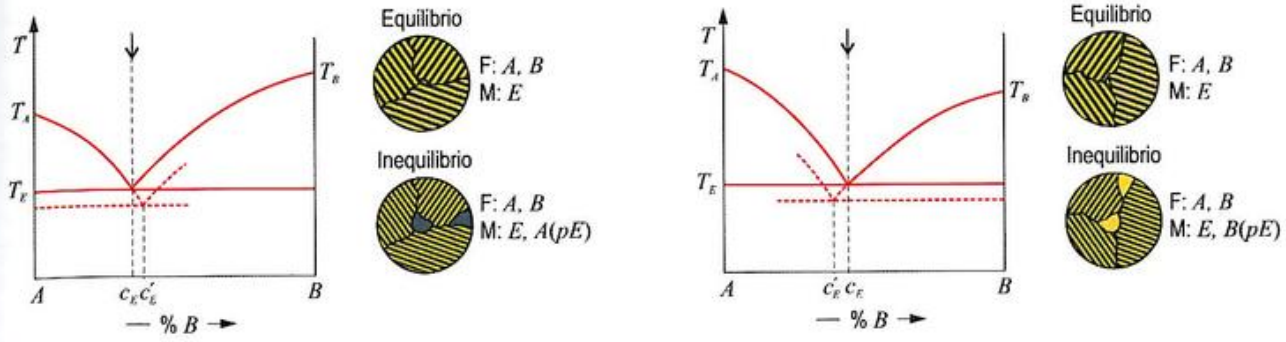


Figura 10.16. Modificación del diagrama y cambios microestructurales debidos a las condiciones de enfriamiento de inequilibrio para una aleación con la composición c_E: (a) cuando $T_A < T_B$ y (b) cuando $T_A > T_B$. El sólido final no tiene una microestructura completamente eutéctica, como cabría esperar, sino que contiene también regiones de preeutéctico. Además, las laminillas del eutéctico son más finas.

realidad es que la aleación comenzará a fundir a temperaturas bastante inferiores. El fenómeno es tan espectacular que, a menudo, se dice que, en tales circunstancias, la aleación «se ha quemado».

Las condiciones de enfriamiento de inequilibrio también afectan al espaciado interlaminar del eutéctico[12]. Esto es importante porque un espaciado interlaminar pequeño implica un área interficial elevada, lo que incrementa la resistencia mecánica del eutéctico. El espaciamiento interlaminar, λ, viene determinado principalmente por la velocidad de crecimiento del eutéctico, v, (expresada en m/s):

$$\lambda = c/\sqrt{v} \qquad (10.11)$$

donde c es una constante (se dedujo esta expresión en el capítulo anterior, Apartado 9.2.3). Aumentando la velocidad de enfriamiento, puede incrementarse la velocidad de crecimiento v y, con ello, reducir el espaciado interlaminar.

Queda, por último, destacar que, en este tipo de diagramas, no es posible la aparición del fenómeno de inequilibrio de microsegregación intragranular, descrito en los diagramas tipo I. Esto es debido a que el sólido que aparece a partir del líquido es siempre un componente puro debido a la insolubilidad entre los componentes del sistema, por lo que no es posible la aparición de distintas composiciones en el mismo. (Sería incluso posible la aparición de poros debidos a la contracción del líquido residual que se produce al solidificar. Dicho fenómeno se produciría entonces sin microsegregación asociada).

[12] Como se vio en el Capítulo 9, el espaciado interlaminar es el espesor del conjunto de dos laminillas consecutivas de distinta naturaleza.

10.4. Diagramas binarios de tipo III

Corresponden a sistemas con solubilidad total en estado líquido y solubilidad parcial en estado sólido, con presencia de una transformación eutéctica.

10.4.1. Descripción

Al igual que en los diagramas tipo II, este nuevo tipo de diagrama se presenta cuando intervienen componentes con temperaturas de fusión relativamente parecidas, aunque, a diferencia de aquel, las características atómicas y estructurales de sus componentes no son ahora tan críticas, lo que hace posible la aparición de soluciones sólidas, si bien en un rango de composiciones que puede llegar a ser muy restringido.

El diagrama es muy semejante al del tipo II debido a que también presenta una transformación eutéctica, aunque la solubilidad parcial introduce variaciones. En primer lugar, el sólido preeutéctico ya no será uno de los componentes puros, sino una solución sólida, cuyo contenido en el componente que actúe como soluto, al igual que ocurría en los diagramas tipo I, irá aumentando a medida que disminuye la temperatura (Figura 10.17a). Esto será así hasta llegar a la temperatura eutéctica, a la cual la solubilidad de las soluciones sólidas formadas en ambos lados del diagrama será máxima y a la que tendrá lugar la transformación eutéctica. A temperaturas inferiores a T_E, la solubilidad vendrá determinada por dos nuevas líneas denominadas **solvus**, que indican, en función de la temperatura, la cantidad máxima del otro componente que es capaz de albergar en su interior un componente dado en estado sólido. Así, las fases α y β del diagrama de la Figura 10.17b representan dos soluciones sólidas, la primera de B en A (por tanto, más rica en A) y la segunda, de A en B (y, por tanto, más rica en B). Por su

© Ediciones Paraninfo

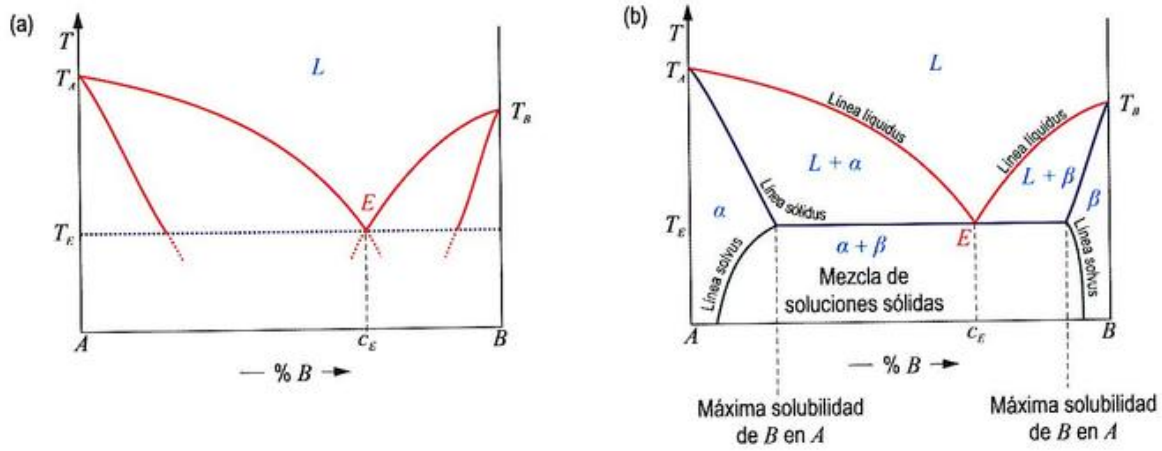


Figura 10.17. (a) Descenso de las líneas líquidus y sólidus conforme la composición de la aleación se aleja de los ejes verticales. (b) Aspecto de un diagrama binario de tipo III.

ubicación en los extremos del diagrama, estas fases reciben el nombre de **fases extremas** o **terminales**.

Ejemplos reales de sistemas con diagramas de este tipo son, entre otros, el de Ag-Cu y el de Pb-Sn.

10.4.2. Curvas de enfriamiento características

Estudiemos ahora el enfriamiento de cinco aleaciones representativas. Consideremos, en primer lugar, la aleación etiquetada como ① en la Figura 10.18, que se encuentra en estado líquido a la temperatura inicial T_0. Si el sistema experimenta un enfriamiento de equilibrio, en el seno del líquido, surgirán pequeños cristales de fase α, que crecerán rápidamente hasta hacer desaparecer todo el líquido. La microestructura final —policristal de fase α— se mantendrá sin cambios incluso a temperatura ambiente (Figura 10.18①). La evolución microestructural de esta aleación es semejante a la descrita para una aleación con diagrama del tipo I.

No ocurrirá lo mismo con la aleación ②, cuya composición intercepta el tramo de línea solvus (α)-$(\alpha + \beta)$. La evolución microestructural de esta aleación se muestra esquemáticamente en la Figura 10.18②. Es precisamente la intersección con la línea solvus la que dota de interés a esta aleación. En efecto, antes de la intersección, el sistema está formado exclusivamente por granos de fase α. Atravesada la línea solvus, sin embargo, el sistema se adentra en la región bifásica $(\alpha + \beta)$ del diagrama. Esta fase β surge como consecuencia de la pérdida de solubilidad de la fase α a medida que desciende la temperatura. Esta reducción significa que la fase α es capaz de disolver cada vez menor cantidad de átomos de B. Estos átomos excedentes se verán obligados a abandonar la fase α y su acumulación dará origen a cristales de fase β (rica en B), que precipitarán por nucleación heterogénea, preferentemente en los límites de granos de α (Figura 10.18②).

A diferencia de las aleaciones ① y ②, la aleación hipoeutéctica ③ sufre en su enfriamiento una transformación eutéctica, por lo que su evolución microestructural es claramente diferente (Figura 10.18③). Cuando el sistema se enfría por debajo de la temperatura líquidus, en el seno del líquido, comienzan a aparecer cristales de una solución sólida rica en componente A (α preeutéctica). La aparición de este sólido no solo hace menguar la cantidad de líquido, sino que, además, lo empobrece en el componente A. Alcanzada la temperatura de transformación eutéctica, todo el líquido solidifica isotérmicamente a la temperatura T_E. Concluida la solidificación, la temperatura comienza de nuevo a disminuir. A diferencia de lo ocurrido en los diagramas de tipo II, la microestructura eutéctica desarrollada puede variar ligeramente a medida que continúe descendiendo en temperatura. Esto es así porque la solubilidad de B en A y de A en B disminuye con la temperatura como indican las líneas solvus. Estos cambios apuntan en el sentido de empobrecer de B la solución sólida α y de enriquecer de B la solución β y, adicionalmente, modificar el espaciado entre laminillas (espaciado interlaminar), puesto que también se ven alteradas las proporciones de α y de β.

Para la aleación designada como ④, que tiene exactamente la composición eutéctica, la situación es similar a la descrita en el párrafo anterior, con la excepción de que ahora no aparece sólido preeutéctico (Figura 10.18④). La similitud es todavía mayor para la aleación hipereutéctica ⑤, en la que todo es análogo, salvo que los papeles de α y β aparecen intercambiados respecto a la aleación ③ (Figura 10.18⑤).

Una última observación en relación al grado de inclinación de los tramos de las curvas de enfriamiento cuando se atraviesa

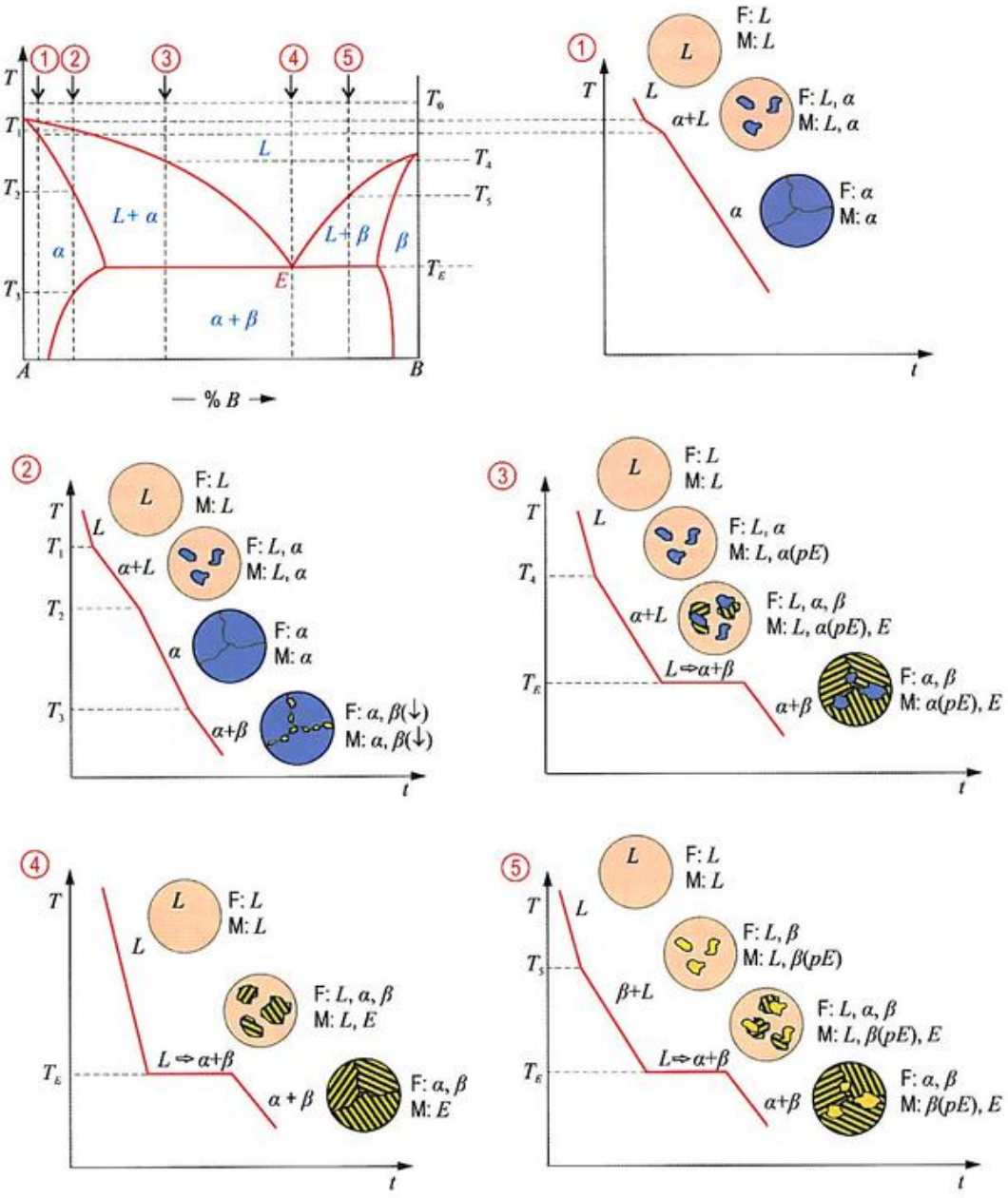


Figura 10.18. Curvas de enfriamiento para diferentes composiciones de un sistema binario con diagrama de tipo III.

la zona eutéctica del diagrama: a diferencia del diagrama tipo II, en este caso, la presencia de las líneas solvus en los extremos hace que deba existir cierta liberación energética durante el enfriamiento de modo que las curvas aparecerán menos inclinadas que las características de los sólidos componentes. Como resulta, además, que, durante el enfriamiento, cambia la proporción de las fases presentes, es del todo imposible que la curva observada sea una recta como está representándose en nuestros esquemas[13].

[13] Piense en las consecuencias que se derivan de aplicar a este caso los argumentos dados en la Nota al pie número 11.

10.4.3. Efectos debidos a la ausencia de equilibrio

Los sistemas de tipo III, como ya sucediera con los de tipo II, también sufren el descenso de la línea sólidus y el desplazamiento de su punto eutéctico. En una aleación hipoeutéctica como la representada en la Figura 10.19, solo una de las fases —en este caso la fase α— consigue nuclear a partir de la temperatura del eutéctico original, por lo que, cuando todo ha solidificado, aparece un eutéctico más rico en B y una mayor cantidad de fase α preeutéctica. La microestructura final,

© Ediciones Paraninfo

además, poseerá una cantidad de eutéctico menor a la esperable en condiciones de equilibrio, dependiendo de la forma concreta de las líneas del diagrama, de la composición de la aleación y de la severidad del enfriamiento. Por otra parte, la existencia de solubilidad parcial entre los componentes del sistema puede dar lugar a la aparición de segregación intragranular en el sólido que precipita en el seno del líquido, por lo que los tramos no horizontales de la línea sólidus también se ven modificados.

No obstante, también estarán presentes otros fenómenos adicionales, consecuencia de la solubilidad parcial entre los componentes del sistema. Considérese, por ejemplo, la aleación de composición c_0 mostrada en la Figura 10.20. Dicho sistema no sufriría transformación eutéctica cuando es enfriado muy lentamente y, justamente por debajo de la temperatura de transformación invariante, estaría constituido únicamente por fase α. Sin embargo, si esta aleación fuera enfriada a una velocidad suficientemente alta como para que se produjera microsegregación intragranular, la línea sólidus del diagrama no solo descenderá, sino que se extenderá hacia la izquierda, de modo que la última porción de líquido que solidificara podría sufrir la transformación eutéctica[14]. Se dice entonces que las condiciones de inequilibrio han *inducido* una transformación invariante.

La microestructura así obtenida puede resultar sumamente desconcertante: si una aleación de composición c_0 con la microestructura descrita fuera calentada hasta una temperatura ligeramente superior a T'_E en la creencia de obtener un sólido monofásico, lo que realmente se observaría sería la fusión parcial del sólido. También podría hablarse de fenómeno de *quemado* en este caso, aunque con un origen distinto del que se comentó en el Apartado 10.3.3.

En la práctica, estos gradientes de concentración nada deseables pueden ser eliminados calentando la aleación hasta

[14] Además de estos fenómenos de inequilibrio, debe considerarse que, si la cantidad de líquido justo antes de producirse la transformación eutéctica es muy escasa y la velocidad de enfriamiento es excesivamente rápida, puede llegar a originar microsegregación interdendrítica.

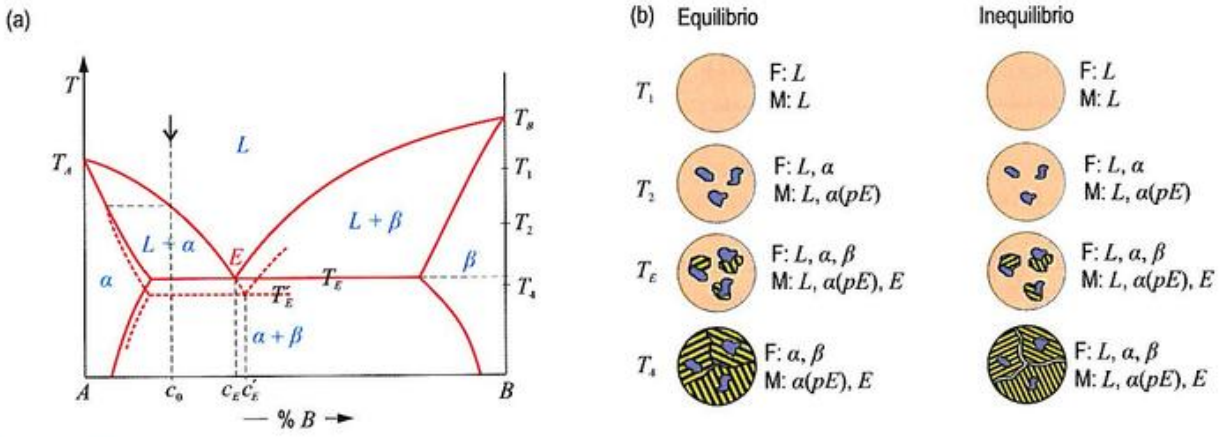


Figura 10.19. (a) Alteraciones de un diagrama de tipo III provocadas por enfriamientos de inequilibrio. (b) Comparación de las microestructuras esperadas (de equilibrio) y las obtenidas tras enfriamiento brusco. Las situaciones representadas responden a la situación particular considerada.

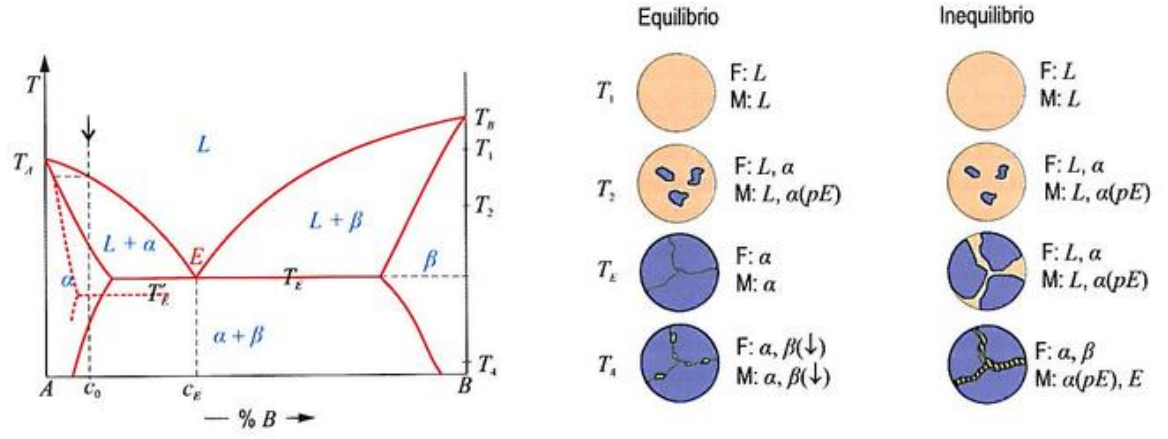


Figura 10.20. Inducción de transformación eutéctica debida a las condiciones de no equilibrio.

una temperatura $T < T_E$, dentro de la región monofásica α, y enfriando posteriormente muy lentamente (lo que constituye la base del denominado **tratamiento térmico de homogeneización**). La eliminación resulta todavía más rápida laminando o forjando la aleación a fin de deformar la estructura y homogeneizándola luego a una temperatura justamente por debajo de T'_E. La deformación introducida de esta manera acerca regiones con desigual composición y promueve reajustes atómicos muy rápidos que favorecen la homogeneización.

10.5. Diagramas binarios de tipo IV

Un cuarto tipo de diagrama de equilibrio básico es el que presentan sistemas binarios con solubilidad total en estado líquido y solubilidad parcial en estado sólido, en los que está presente una transformación peritéctica.

10.5.1. Descripción

Este tipo de diagrama es posible cuando intervienen componentes con temperaturas de fusión muy dispares, radios atómicos y naturaleza química muy similares, pero distinto patrón de cristalización, combinación que permitirá, al igual que en los diagramas tipo III, la aparición de soluciones sólidas en un rango de composiciones limitado.

Debido a la solubilidad total en estado líquido, solo aparecerá una fase líquida en ael diagrama correspondiente. La zona del diagrama próxima al componente A (que, arbitrariamente, se supondrá el de mayor punto de fusión) puede ser descrita de igual forma que en los diagramas tipo III: la línea de líquidus desciende al alejarse hacia la derecha, indicando que el sistema comienza a fundir a temperaturas cada vez menores al enriquecerse en B, y la línea de sólidus marca la solubilidad del componente B en A en la solución sólida α formada (Figura 10.21a). Por el contrario, para la zona del diagrama rica en B (el de menor punto de fusión), las líneas de líquidus y de sólidus ascienden, de forma semejante a lo que ocurría en los diagramas tipo I, si bien, debido a que las redes de cristalización de ambos componentes no son las mismas, estas líneas no enlazarán con las que parten del lado izquierdo del diagrama (Figura 10.21b). Esto significa que las soluciones sólidas formadas, α y β, presentan estructuras diferentes. La intersección de las líneas de líquidus, al igual que ocurriese con los diagramas tipo II y III, define un punto importante del diagrama. Las líneas de líquidus indican la temperatura a la que, para las distintas composiciones, comienza a aparecer el primer sólido. Así pues, para la composición marcada por su punto de intersección [punto I en la Figura 10.21b), deberían aparecer las dos soluciones sólidas α y β simultáneamente, con composiciones que vienen dictadas por las líneas sólidus correspondientes. La solución α será rica en A y la β, rica en B. Lo verdaderamente sorprendente es el modo en el que aparece la fase β, que resulta ser el fruto de la reacción entre el líquido y la fase sólida α. La reacción en cuestión es la denominada **transformación peritéctica**, según la cual, a la temperatura peritéctica T_P, la fase α, de composición $c_{\alpha p}$, y el líquido de composición c_p reaccionan para producir otra fase β, de composición c_P. Matemáticamente:

$$\alpha(c_{\alpha p}\ \%\ B) + L(c_{Lp}\ \%\ B) \xrightleftharpoons{T_P} \beta(c_p\ \%\ B) \quad (10.12)$$

A temperaturas inferiores a la peritéctica, las fases sólidas presentes experimentarán cambios de solubilidad que vendrán regidos por las correspondientes líneas solvus. Dichas líneas convergerán con las líneas de sólidus a la temperatura peritéctica.

Con todo, la forma del diagrama resultante debería ser similar a la que se muestra en la Figura 10.21c.

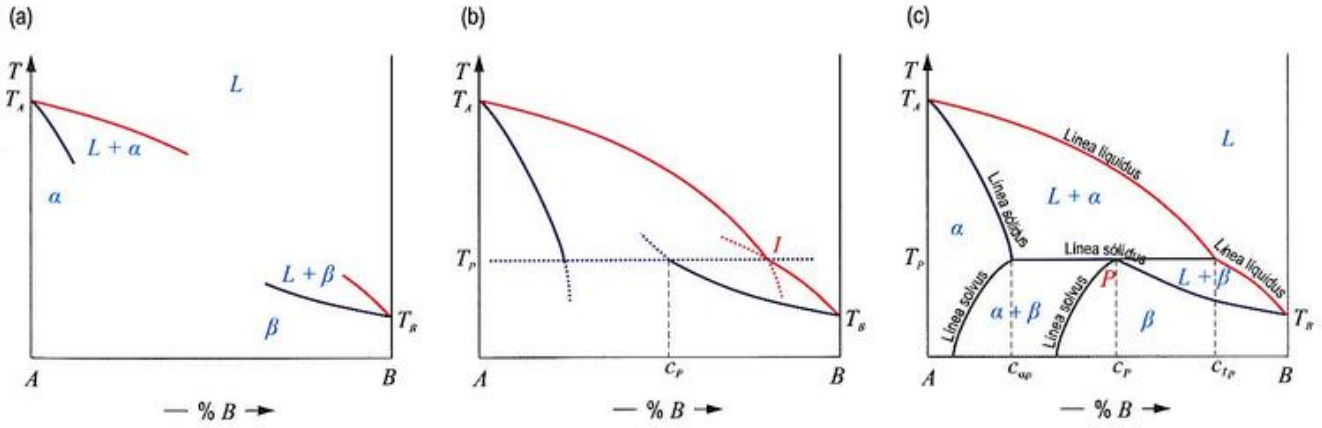


Figura 10.21. (a) Variación con la composición de las líneas líquidus y sólidus. (b) Intersección de las líneas líquidus a la temperatura peritéctica. (c) Aspecto típico de un diagrama de tipo IV. La fase α es una solución sólida de B en A y la fase β es otra solución sólida, pero de A en B.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Por último, aunque los diagramas de equilibrio del tipo IV, como el mostrado en la Figura 10.21, son bastante raros (el Re-Pt es un buen ejemplo), no lo es en absoluto la transformación peritéctica, que es bastante común en diagramas de equilibrio más complejos, especialmente en aquellos casos en los que los puntos de fusión de los dos componentes son muy dispares.

10.5.2. Curvas de enfriamiento características

Para comprender la evolución microestructural de estos sistemas, conviene tener presente que, al igual que la transformación eutéctica, la transformación peritéctica es un equilibrio invariante —tres fases presentes, cero grados de libertad—, que se desplazará hacia la derecha durante un enfriamiento y a la izquierda durante un calentamiento. Este comportamiento, como se sabe, explica la existencia de tramos horizontales en las curvas de enfriamiento observadas.

Ya se vio en el capítulo anterior cuál era la forma de proceder de la transformación peritéctica: dado que los átomos de líquido han de reaccionar con los átomos de α para formar β, una vez formada una capa de átomos de β, los átomos del líquido y de α deberán difundirse a través de la barrera de β para alcanzarse mutuamente y permitir el progreso de la reacción, tal como se ilustra en la Figura 10.22.

Esta peculiar forma de evolución condicionará en buena medida las microestructuras obtenidas tras los enfriamientos, como puede comprobarse en la Figura 10.23, en la que

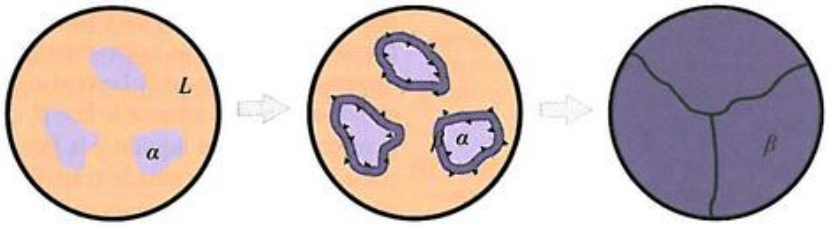


Figura 10.22. Evolución de una transformación peritéctica en un sistema de composición c_P.

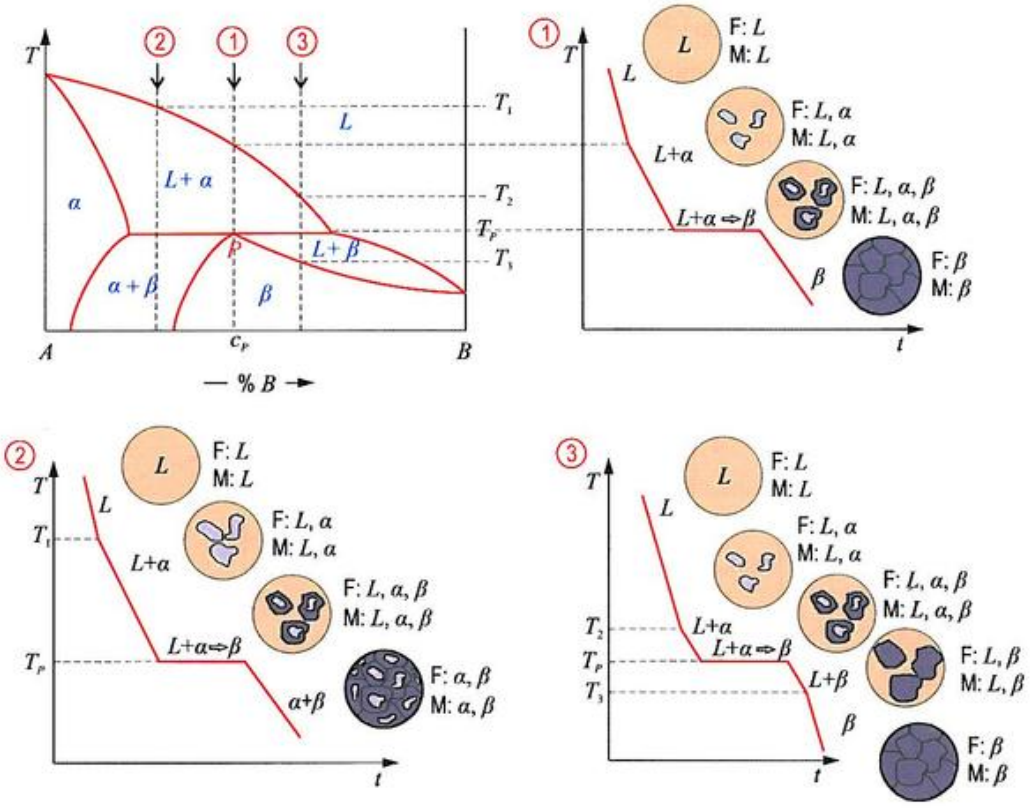


Figura 10.23. Curvas de enfriamiento para diferentes composiciones de un sistema binario con diagrama de tipo IV.

se muestra la evolución microestructural en enfriamientos realizados sobre sistemas con diferentes composiciones.

Para la aleación ① de la Figura 10.23, de composición c_P, si el enfriamiento se lleva a cabo lentamente, toda la fase α acabará reaccionando con el líquido para dar lugar a la fase β.

Para una aleación de composición hipoperitéctica ($c < c_P$), como la aleación ② de la Figura 10.23, ocurre, sin embargo, que no toda la fase α reacciona con el L para dar lugar a β. La microestructura final obtenida es la que se observa en la Figura 10.23, donde se aprecia que los granos de α quedan en el interior de los granos de β; una consecuencia del modo en el que transcurre la reacción peritéctica. Una importante diferencia surgiría si la composición de la aleación ② fuera tal que interceptase a la línea solvus que delimita las regiones ($\alpha + \beta$) y (β). Entonces, además de lo señalado, a temperaturas por debajo de la temperatura de la intersección mencionada, se produciría una redisolución de la fase α en la matriz β, con lo que la microestructura final estaría formada por granos de β exclusivamente.

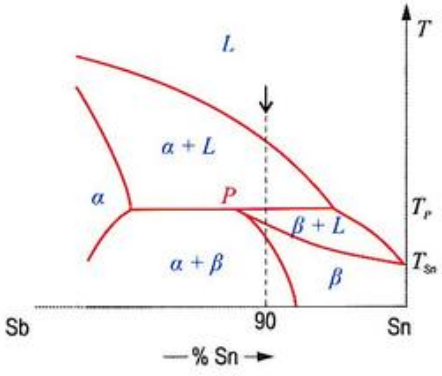
Finalmente, para una aleación hiperperitéctica ($c > c_P$), como la ③ de la Figura 10.23, la evolución resulta algo más complicada: los cristales de α en el seno del líquido reaccionan completamente con este para dar β, dando lugar a una mezcla bifásica ($L + \beta$). Si la temperatura continúa descendiendo, el líquido termina solidificando en forma de cristales de β, con lo cual la microestructura final estará constituida únicamente por granos de β.

10.5.3. Efectos debidos a la ausencia de equilibrio

Debido a la propia naturaleza de la transformación peritéctica, si los enfriamientos no son de equilibrio se producirán notables desviaciones respecto de la microestructura de equilibrio esperable, que cabe achacar a un nuevo fenómeno de inequilibrio que se conoce con el nombre de **cercado**[15]. El fenómeno es fácil de entender poniendo el ejemplo de una aleación de composición c_P (exactamente la composición peritéctica). Si el sistema se enfría rápidamente, a una temperatura justo por encima de T_P el sistema estaría constituido por una mezcla bifásica ($\alpha + L$). Si la temperatura siguiera disminuyendo, de acuerdo con el diagrama de equilibrio, todo el líquido debería reaccionar con todo el sólido para producir la fase β. Esta nueva fase, que crece alrededor de la fase α, supone una barrera a la difusión atómica, que dificulta el contacto entre los átomos de líquido y los de α, por lo que la reacción se verá enlentecida, cuando no inhibida. Si el régimen de enfriamiento fuese suficientemente lento (como sucede en condiciones de equilibrio), esto no tendría efecto alguno (al margen de aspectos cinéticos), pero si los enfriamientos son rápidos, los procesos de difusión atómica pueden resultar tan lentos que la transformación no podrá prosperar. En consecuencia, la fase α no desaparecerá, sino que quedará rodeada (*cercada*) por la fase β. Esta presencia de fase α allí donde no debería aparecer, de acuerdo con el diagrama de equilibrio, constituye el mencionado fenómeno de *cercado*.

Una micrografía real que muestra este fenómeno puede verse, junto al diagrama correspondiente, en la Figura 10.24. La aleación considerada sufre una transformación peritéctica, en la que debería agotarse toda la fase α, cuyo resultado es la fase β (color oscuro en la imagen). Los restos de fase α, de morfología prismática, que se observan en la imagen quedaron cercados por β durante el enfriamiento, con lo que se ha impedido su transformación. Los pequeños cristales blancos que se distinguen tanto en los límites de grano como en el interior de β son los precipitados de fase α que aparecen a baja temperatura debido al aumento de la solubilidad del Sn en β (cruce de la línea de solvus).

[15] *Surrounding*, en la bibliografía inglesa.



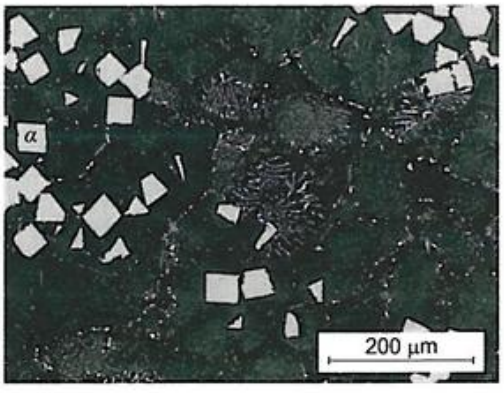


Figura 10.24. Porción del diagrama de fases Sb-Sn y micrografía óptica de la aleación 10Sb-90Sn moldeada en arena. La fase α (en blanco), que se forma directamente a partir del líquido, adopta una morfología característica de prisma cuadrangular cuyas secciones cuadradas, trapezoidales, triangulares, etc., son fácilmente reconocibles en la micrografía.

© Ediciones Paraninfo

Esta inesperada presencia de fase α podría explicarse sobre el diagrama de fases suponiendo que el punto peritéctico se ha desplazado hacia el componente de menor punto de fusión y al descenso de la isoterma peritéctica. Las Figuras 10.25, 10.26 y 10.27 ilustran las desviaciones señaladas y la alteración microestructural, para aleaciones con distinta composición.

Para una aleación de composición hipoperitéctica $(c < c_P)$ que no interceptase a la línea solvus $(\alpha + \beta)$-(β), no habría cambios demasiado importantes, a excepción de una menor cantidad de fase β de la esperable como consecuencia del escaso grado de reacción de la transformación peritéctica. Esta fase β, no obstante, sería más rica en el componente B que la obtenida en condiciones de equilibrio. Más atención merece la aleación cuya composición sí intercepta la referida línea solvus (Figura 10.26). En este caso, la redisolución de los restos de cristales de fase α para dar únicamente un sólido policristalino de fase β que acontece en condiciones de equilibrio no tiene lugar, o lo tiene en menor medida en condiciones de no equilibrio. Esto trae como consecuencia, de nuevo, la presencia inesperada de fase α.

Finalmente, para una aleación con composición hiperperitéctica $(c > c_P)$, bajo condiciones claramente de inequilibrio, podría observarse la presencia de fase α que no ha llegado a consumirse (cercado). Para observar esta microestructura (Figura 10.27), no obstante, las condiciones de enfriamiento deberían ser extraordinariamente severas ya que, de no ser así, el nuevo punto peritéctico no se situaría a la derecha de la composición de la aleación, algo necesario para que pueda existir fase α.

Conviene hacer una consideración final en relación al hecho de que la forma concreta de los diagramas influye en la vulnerabilidad ante los fenómenos de inequilibrio. En efecto, debido al mecanismo difusivo que hace posible la transformación peritéctica, la velocidad con la que esta se lleva a cabo dependerá significativamente del gradiente de composición que se establezca entre las dos caras de la corteza de fase β que crece sobre α. Esto es así porque para que la reacción progrese es necesario el trasiego de átomos, y este será tanto más intenso cuanto mayor sea el gradiente (además, dependerá de los coeficientes de difusión involucrados). Si

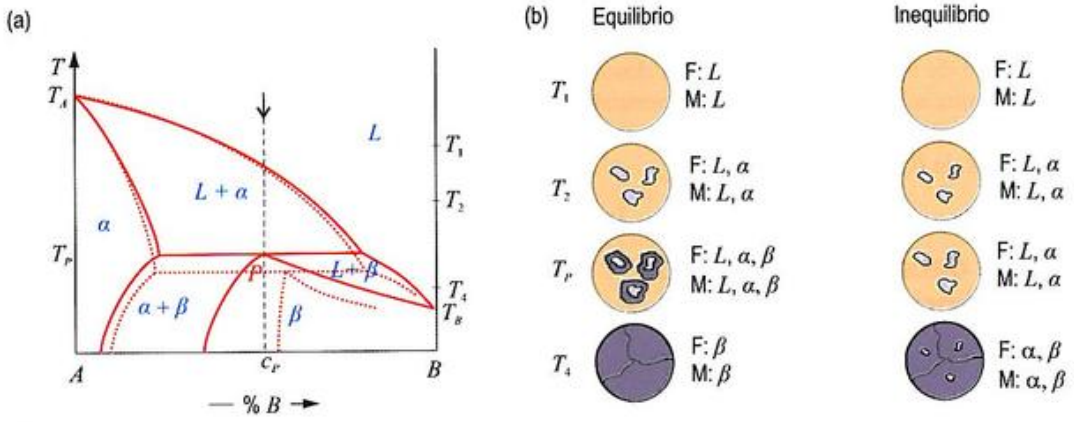


Figura 10.25. (a) Alteración de las líneas de un diagrama de tipo IV provocada por un enfriamiento de inequilibrio para la composición peritéctica. (b) Comparación de la evolución microestructural observable durante enfriamientos en condiciones de equilibrio e inequilibrio.

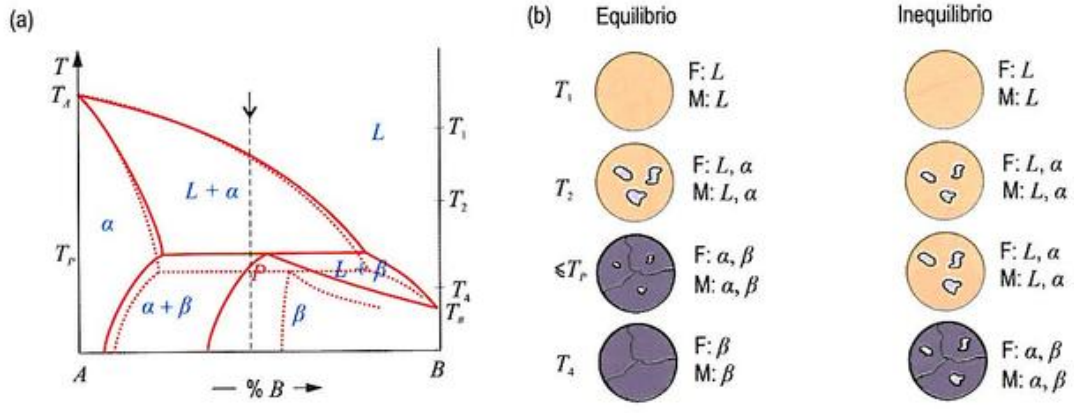


Figura 10.26. (a) Alteración de las líneas de un diagrama de tipo IV provocada por enfriamiento severo para una composición hipoperitéctica. (b) Comparación de la evolución microestructural observable durante enfriamientos en condiciones de equilibrio e inequilibrio.

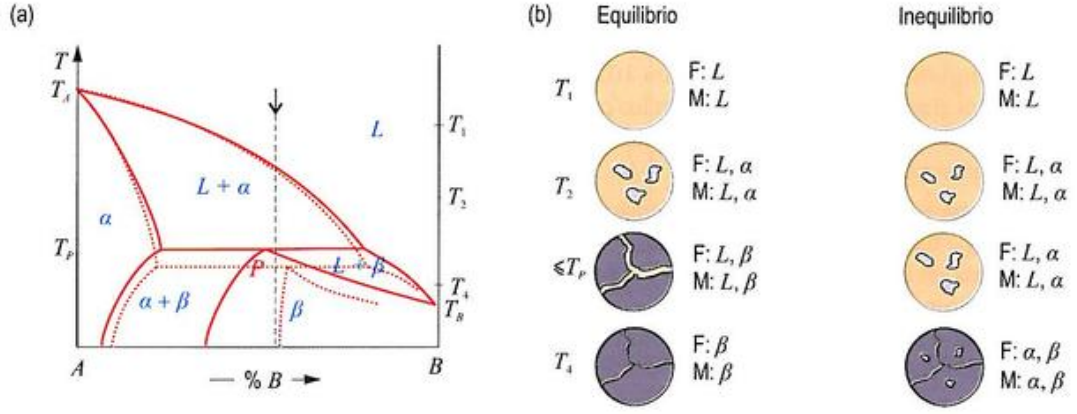


Figura 10.27. (a) Alteración de las líneas de un diagrama de tipo IV provocada por enfriamiento en régimen de inequilibrio para una composición hiperperitéctica. (b) Comparación de la evolución microestructural observable durante enfriamientos en condiciones de equilibrio e inequilibrio.

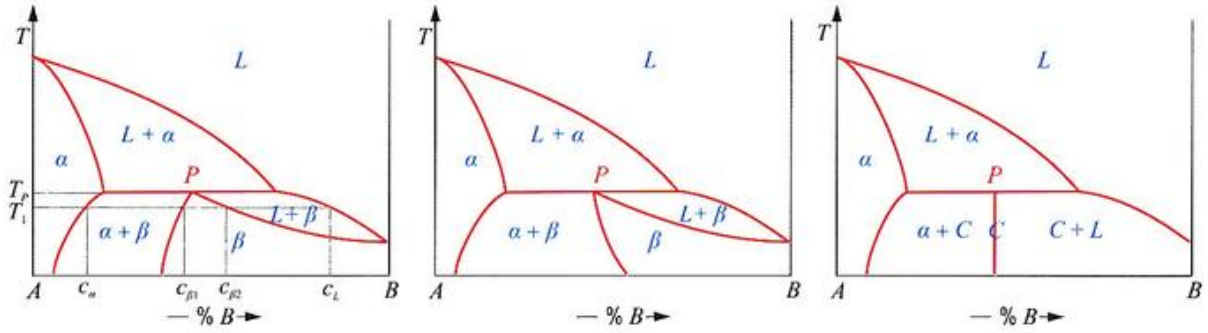


Figura 10.28. Tres posibles diagramas con transformación peritéctica, ordenados de izquierda a derecha, de mayor a menor tendencia a la consumación de la transformación. El diagrama situado más a la derecha es el más susceptible a mostrar el fenómeno de cercado.

$c_{\beta 1}$ es la composición de la fase β en la interficie con la fase α, $c_{\beta 2}$ es la composición de la fase β en la interficie con el líquido y Δx, el espesor de la corteza de fase β, entonces, el gradiente se expresaría como $(c_{\beta 2} - c_{\beta 1})/\Delta x$). Así pues, la magnitud de este gradiente dependerá de la forma concreta de las líneas que indican las composiciones $c_{\beta 2}$ y $c_{\beta 1}$. Si estos valores son muy dispares, el gradiente será grande y la velocidad de reacción será alta, justo lo contrario de lo que sucedería con diferencias pequeñas.

De acuerdo con lo anterior, puede hablarse de tres tipos distintos de diagramas con transformación peritéctica, tal como se muestran en la Figura 10.28. En el primero de ellos, Figura 10.28a, tal como ocurre por ejemplo en el sistema Pb-Bi, las líneas en cuestión presentan pendientes de distinto signo, por lo que el gradiente de concentración aumenta a medida que disminuye la temperatura, con lo que se acelera la reacción. En este caso, la transformación peritéctica tendría posibilidades de completarse sin que apareciera cercado. (Incluso así, en ciertos diagramas —como en el caso de Ag-Sn, donde la región de la fase β es estrecha—, la transformación podría no completarse). Un segundo caso de diagramas, Figura 10.28b, sería aquel en el que las pendientes de las líneas presentan el mismo signo. La tendencia a que la transformación se completara sería entonces menor y el cercado sería casi inevitable. Por último, en el caso de que apareciera un compuesto a partir de la transformación peritéctica, Figura 10.28c, el gradiente de concentración sería nulo, la transformación sería extremadamente lenta y el fenómeno de cercado sería casi ineludible.

10.6. Diagramas binarios más complejos

Todos los diagramas estudiados pueden considerarse elementales puesto que, a lo sumo, presentan una transformación invariante y solo incluyen soluciones sólidas extremas. La mayoría de los diagramas de equilibrio de sistemas reales, sin embargo, contienen más de una transformación y, además de las soluciones sólidas extremas, también poseen soluciones sólidas intermedias y compuestos (ya sean **intermetálicos** o **intersticiales**). Una solución intermedia se representa en el diagrama por una franja vertical que abar-

© Ediciones Paraninfo

ca un rango de composiciones, mientras que un compuesto aparece como una línea vertical, lo que expresa que solo puede existir a una composición particular. La Figura 10.29 muestra dos ejemplos de diagramas muy similares en los que aparecen una solución sólida intermedia o un compuesto y una transformación eutéctica y otra peritéctica.

El compuesto que aparece a partir de una transformación peritéctica es siempre de fusión incongruente ya que, en su fusión, no se transforma en un líquido de la misma composición del sólido, sino en un sólido α y un líquido de composiciones distintas a la del compuesto. Si este compuesto fuese más estable (lo que podría conseguirse aumentando la presión a la que se encuentra sometido el sistema), pasaría a tener una fusión de tipo congruente y mantendría su composición hasta su transformación directa en un líquido de su misma composición. En este caso, el diagrama variaría su forma, tal como se indica en la Figura 10.30. En caso de una disminución de la estabilidad, el compuesto se transformará a otras fases sólidas mediante una transformación peritectoide, Figura 10.30a, antes incluso del comienzo de su fusión.

Puede destacarse que, si, en un diagrama, está presente un compuesto de fusión congruente, entonces, la línea vertical que lo representa divide en dos al diagrama; de hecho, el compuesto podría tomarse como un nuevo componente para cada una de las dos mitades. En la Figura 10.30c, el compuesto etiquetado como *C* divide en dos al diagrama original: el correspondiente al sistema *A-C* y el correspondiente al *C-B*. La división de diagramas de fases complejos en unidades más pequeñas puede simplificar su interpretación. Esta posibilidad será utilizada en el importantísimo diagrama de los aceros, que se abordará en el Capítulo 12.

Aun así, los diagramas de las figuras anteriores siguen siendo relativamente simples, pues solo están presentes un máximo de dos transformaciones invariantes en cada uno de ellos. Una complejidad adicional la constituye, obviamente, la presencia de muchas transformaciones invariantes y diferentes a las señaladas en este capítulo, como las transformaciones **eutectoide**, **peritectoide**, **monotéctica**, **monotectoide**, etc. Sirva de ejemplo el diagrama que se muestra en la Figura 10.31, que cuenta, como principal característica, con la presencia de

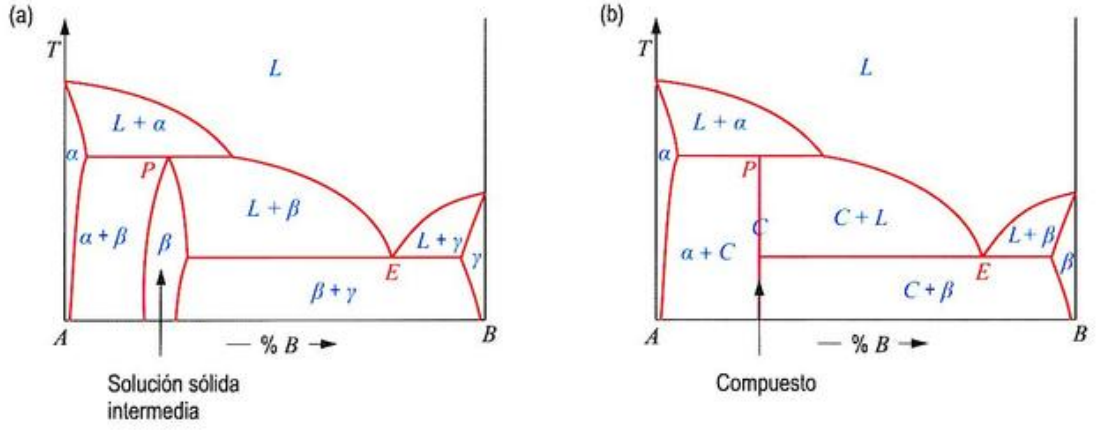


Figura 10.29. Diagrama de equilibrio binario: (a) con solución sólida intermedia y (b) con un compuesto. El diagrama de la izquierda presenta dos transformaciones invariantes: una peritéctica, en la que se origina la solución sólida intermedia β, y otra eutéctica. En el diagrama de la derecha, están presentes otras dos: una peritéctica, que da origen al compuesto de fusión incongruente designado por *C*, y otra eutéctica.

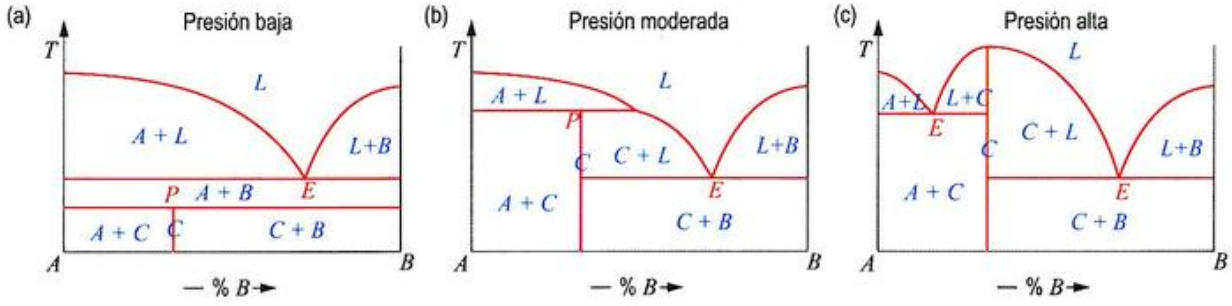


Figura 10.30. Evolución de la forma de un diagrama que presenta un compuesto cuya estabilidad aumenta a medida que se incrementa la presión ejercida sobre el sistema. (a) El diagrama presenta un compuesto que está descomponiéndose en las fases sólidas *A* y *B*. (b) En este, el compuesto funde incongruentemente. (c) Para presiones elevadas, el compuesto presenta fusión congruente.

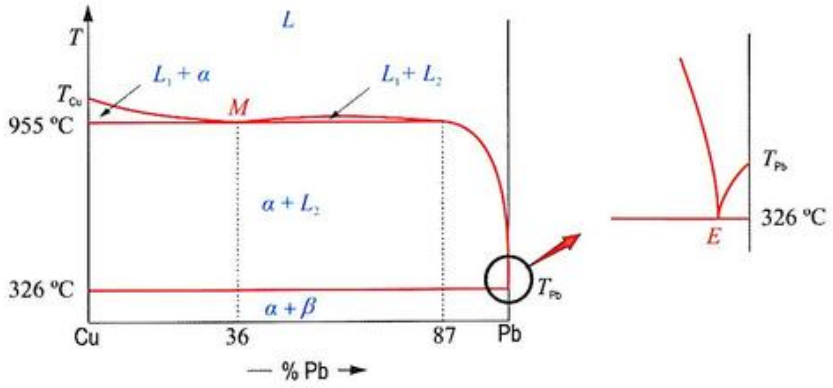


Figura 10.31. Diagrama que presenta una transformación monotéctica. En el extremo derecho, aunque no se aprecia, hay un punto eutéctico.

una transformación monotéctica. Su interpretación puede resultar un poco confusa y ello se debe a que, a diferencia de todos los diagramas mostrados hasta ahora, no existe solubilidad total en estado líquido. En efecto, bajo la cúpula que forma la línea líquidus entre las composiciones del 36 % y del 87 % de Pb, no hay solubilidad total y, por segregación, se originan dos líquidos (L_1 y L_2) que no se mezclan entre sí. Aun cuando no haya diferencias apreciables en las disposiciones atómicas de uno y otro líquido (esto es, son físicamente idénticos), tienen composiciones distintas (esto es, no son químicamente idénticos) y existen simultáneamente, por lo que deben ser considerados como fases diferentes. Esta es la razón por la que la región bifásica en la que aparecen las dos fases líquidas suele denominarse **región de inmiscibilidad**[16].

La situación es aparentemente desconcertante, porque es L_1 la fase líquida que está presente en la región bifásica ($\alpha + L_1$) a la izquierda del punto monotéctico (situado en el 36 % de Pb), pero es L_2 la que está presente en la región bifásica por debajo de la isoterma de la transformación. Así que, ¿qué fase ha de escribirse a la derecha de la línea líquidus, más allá del 87 % de Pb? ¿L o L_2?

[16] También se denomina *laguna de miscibilidad*.

En el Capítulo 12, tendremos ocasión de ver diagramas complejos referentes a sistemas reales de interés tecnológico. De todos modos, el resumen que muestra la Figura 10.32 puede resultar de gran ayuda a la hora de identificar algunas de las transformaciones invariantes más frecuentes en los diagramas binarios.

REACCIÓN	ECUACIÓN	ESQUEMA
Eutéctica (E):	$L \Longleftrightarrow \alpha + \beta$	L / $\alpha + \beta$
Eutectoide (E'):	$\alpha \Longleftrightarrow \beta + \gamma$	α / $\beta + \gamma$
Peritéctica (P):	$\alpha + L \Longleftrightarrow \beta$	$\alpha + L$ / β
Peritectoide (P'):	$\alpha + \beta \Longleftrightarrow \gamma$	$\alpha + \beta$ / γ
Monotéctica (M):	$L_1 \Longleftrightarrow \alpha + L_2$	L_1 / $\alpha + L_2$
Monotectoide (M'):	$\alpha \Longleftrightarrow \beta + \gamma$	α / $\beta + \gamma$

Figura 10.32. Representación esquemática de las principales transformaciones invariantes presentes en los diagramas binarios.

Ejercicio resuelto 10.4

Se sabe que un hipotético diagrama de fases de dos elementos A y B, tales que M(B) = 2M(A), posee las siguientes características:

- **Solubilidad total en estado líquido.**
- **Temperaturas de fusión: T_A = 1000 °C y T_B = 600 °C.**
- **Los dos elementos A y B forman un compuesto C con un 40 % B, que funde congruentemente a 1200 °C.**
- **Existe una transformación eutéctica en la zona entre A y C:**

$$L(25\ \%\ B) \xrightleftharpoons{500\ °C} A + C$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

- Existe una transformación peritéctica en la zona entre C y B:

$$C + L(80\ \%\ B) \underset{}{\overset{900\ °C}{\rightleftharpoons}} \alpha(65\ \%\ B)$$

- La fase α es una solución sólida de A en B, con solubilidad máxima a temperatura ambiente del 45 % en A (= 55 % en B).

Se pide:

a) Dibuje el diagrama de equilibrio correspondiente considerando que sus líneas son rectas.

b) Halle la fórmula empírica del compuesto.

c) Sitúe en el diagrama una aleación formada por 5 g de A y 5 g de C. Calcule para dicha aleación la masa de A y la masa de C contenidas en la porción eutéctica a temperatura ambiente.

d) Indique en el diagrama una aleación formada por 5 g de B y 5 g de C y realice una curva de enfriamiento de la misma en condiciones de equilibrio, desde 1 200 °C hasta temperatura ambiente, indicando la microestructura que se observaría en cada tramo.

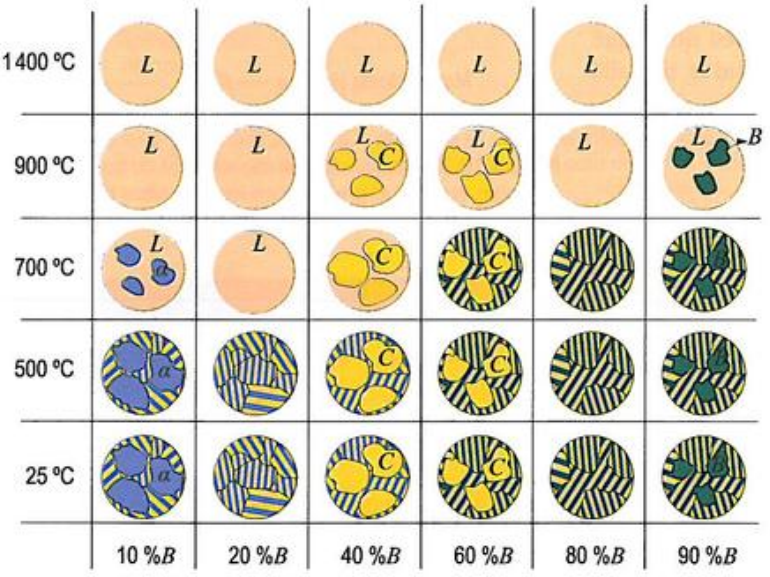
e) Represente la microestructura final, a temperatura ambiente, si el enfriamiento referido en el apartado anterior se realizase en condiciones de inequilibrio.

Ejercicio resuelto 10.5

De un sistema binario A-B, se conoce que:

- Las temperaturas de fusión T_A = 900 °C y T_B = 1 300 °C.
- Presenta dos transformaciones invariantes de tipo eutéctico a las temperaturas de 600 °C y de 800 °C, en las que los sólidos más ricos en A que aparecen son del 5 % y del 50 % B, respectivamente.
- A 25 °C, las solubilidades de A en B y de B en A son nulas.
- Existe un compuesto C, que funde congruentemente a 1 400 °C.

Para completar la información, se ha realizado una serie de estudios metalográficos (en equilibrio) para distintas composiciones y temperaturas, cuyos resultados se resumen en la siguiente tabla:



Nota: A temperaturas intermedias entre las indicadas, no se observa ningún cambio en las fases presentes, es decir, o bien se encuentra la misma microestructura de la temperatura superior, o bien la de la inferior, aunque evidentemente las cantidades de cada fase pueden variar con la temperatura.

a) Dibuje con estos datos el diagrama de equilibrio *A-B*.

b) Explique cómo resultaría la microestructura correspondiente a la aleación del 10 % *B* a 25 °C, si fuese enfriada en condiciones de inequilibrio. Indique los fenómenos de inequilibrio que aparecerían, así como las diferencias con las microestructuras de equilibrio.

c) Para una aleación del 90 % *B* a 25 °C, enfriada en condiciones de equilibrio, señale el porcentaje de *B* que se encuentra formando parte del eutéctico.

10.7. Diagramas ternarios

Desgraciadamente, los sistemas y aleaciones de interés rara vez poseen únicamente dos componentes. Para los sistemas con más de dos componentes, la representación bidimensional del comportamiento en equilibrio puede resultar verdaderamente complicada. Para los sistemas ternarios (de componentes *A*, *B* y *C*), una opción podría ser adoptar un esquema tridimensional: un prisma de base triangular, cuyos lados fueran los ejes de composiciones *A-B*, *A-C* y *B-C*, y la temperatura se midiera en el eje vertical. De este modo, cada cara lateral del prisma constituiría un diagrama bidimensional propiamente dicho. La Figura 10.33 ilustra un hipotético diagrama ternario.

En esta representación tridimensional, las líneas *líquidus*, *sólidus* y *solvus* de los diagramas binarios pasan a ser superficies. Del mismo modo, las regiones monofásicas o bifásicas de los diagramas binarios pasan a ser volúmenes; las líneas isotermas se convierten en superficies y los puntos invariantes, en líneas. Así pues, todos los elementos aumentan su dimensionalidad en una unidad.

10.7.1. Regla de las fases

Naturalmente, la *regla de las fases de Gibbs* sigue siendo ahora válida. Si, a presión constante, para un sistema binario, resultaba que $F + L = 3$, para un sistema ternario, a presión constante, resultará que $F + L = 4$. La nueva casuística que esto acarrea se recoge en la Tabla 10.1.

Las transformaciones de fases también sufren cambios. En un sistema ternario, pueden tener lugar transformaciones eutécticas y peritécticas que impliquen únicamente tres fases (tal como sucedía en los sistemas binarios). A diferencia de lo que entonces ocurría, este tipo de reacciones no son invariantes en los sistemas ternarios, por lo que no tienen por qué transcurrir a temperatura constante. Para diferenciarlas de las verdaderas transformaciones invariantes, estas son denominadas frecuentemente **eutéctica binaria** y **peritéctica binaria**.

Las transformaciones de fase verdaderamente invariantes en los sistemas ternarios han de implicar necesariamente cuatro fases (necesariamente, han de suceder a temperatura constante). Se denominan entonces **eutéctica ternaria** y **pe-**

Tabla 10.1. Grados de libertad en función del tipo de región del diagrama, ya sea binario o ternario.

Zona del diagrama	Sistema binario	Sistema ternario
Monofásica	$L = 2$ Pueden variarse dos parámetros: temperatura y composición	$L = 3$ Pueden variarse tres parámetros: temperatura y dos composiciones
Bifásica	$L = 1$ Puede variarse un único parámetro: temperatura o composición	$L = 2$ Pueden variarse dos parámetros: temperatura y una composición o dos composiciones
Trifásica	$L = 0$ No puede variarse ningún parámetro: transformación invariante	$L = 1$ Puede variarse un único parámetro: temperatura o una composición
Tetrafásica	No existe	$L = 0$ No puede variarse ningún parámetro: transformación invariante

© Ediciones Paraninfo

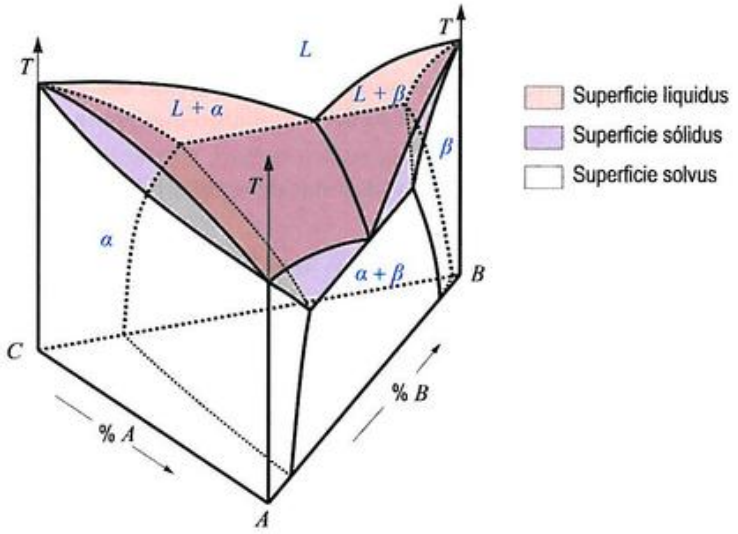


Figura 10.33. Diagrama de fases ternario hipotético que muestra las superficies liquidus, sólidus y solvus y en el que están presentes las fases L, α y β.

ritéctica ternaria. Como se aprecia en la Tabla 10.2, incluso esta última puede ser de dos clases.

Tabla 10.2. Algunas transformaciones de fases posibles en los diagramas ternarios.

Tipo de reacción	Reacción
Eutéctica binaria	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$
Peritéctica binaria	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$
Eutéctica ternaria	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$
Peritéctica ternaria (de primera clase)	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$
Peritéctica ternaria (de segunda clase)	$L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

10.7.2 Composiciones

Si la lectura de la composición no encerraba dificultad alguna para los diagramas binarios, para los ternarios, exige cierta reflexión. El método está basado en el llamado **teorema de Viviani**, según el cual *la suma de las distancias perpendiculares a los lados, desde cualquier punto interior de un triángulo, es igual a la altura del triángulo*[17].

Esta propiedad puede ser aprovechada, de forma ingeniosa, para representar la composición de un sistema ternario como un punto interior de un triángulo equilátero de altura 100. Conocida las composiciones de los tres componentes ¿dónde habrá de ubicarse el punto que representa dicha combinación? Una posible forma es definir la *composición* de cada componente como *la distancia perpendicular al lado opuesto*. Así definida, en virtud del teorema de Viviani, la suma de las composiciones de los tres componentes habrá de ser 100, es decir, $c_A + c_B + c_C = 100$, que es justo lo que queremos. De este modo, tal como se ilustra en la Figura 10.34, adoptaremos que la composición de cada componente es proporcional

[17] El teorema debe su nombre al matemático y científico italiano Vincenzo Viviani (1622-1703). Quizá sorprenda al lector el resultado; el mismo Galileo quedó tan sorprendido con el talento de Viviani que lo contrató como su ayudante. El teorema también ha seducido a los matemáticos, que lo han extendido a otros polígonos e incluso a otras dimensiones.

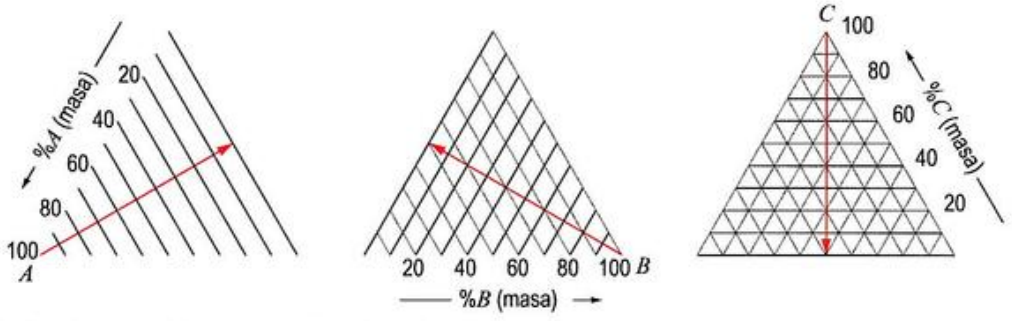


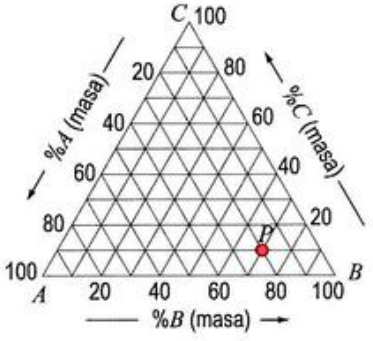
Figura 10.34. Lectura de composiciones en un sistema ternario.

a la distancia al lado opuesto a su vértice. La representación resultante es conocida a menudo como **triángulo de Gibbs**.

El Ejercicio resuelto 10.6 ilustra cómo situar un sistema de composición determinada en un esquema triangular de este tipo.

Ejercicio resuelto 10.6

En el diagrama ternario *A-B-C* mostrado en la figura, indique cuál es la composición del punto *P*.



10.7.3. Secciones

Aunque las representaciones tridimensionales, como la mostrada en la Figura 10.33, pueden ser útiles para comprender las relaciones internas de un sistema, la lectura de valores no resulta nada fácil. Esta es la razón por la que a menudo se prefiere trabajar con secciones de cortes horizontales o verticales del esquema tridimensional. Las primeras reciben el nombre de **secciones isotérmicas** y las segundas, el de **secciones isopletas**[18].

[18] De la voz griega *isoplēthēs*, que significa «igual en número o cantidad»: *isos*, «igual», + *plēthos*, «número, cantidad».

En las *secciones isotérmicas*, los valores de composición se determinan por medio de una red de líneas paralelas a cada lado, trazadas a intervalos regulares de composición (Figura 10.34). Sobre la rejilla triangular (equilátera) se sobredibujan las líneas que representan las intersecciones del plano de corte con las superficies internas del diagrama (líquidus, sólidus, etc.). En la Figura 10.35 se ilustra un ejemplo.

Como ya se ha dicho, también es posible trabajar con *secciones verticales* o *isopletas*. Es obvio que las caras del prisma triangular son secciones que en nada se diferencian de los diagramas binarios, puesto que para todos sus puntos la composición de uno de los tres componentes es siempre nula. Salvo estos casos especiales, las secciones verticales normalmente corresponden a planos de corte que pasan por una esquina del diagrama y algún compuesto binario de fusión congruente que se encuentre en el lado opuesto (línea 1-2 en la Figura 10.36). La sección así obtenida poco se diferencia de un diagrama binario de los estudiados, por lo que estas secciones de diagramas ternarios se denominan **cuasibinarias**. Pueden obtenerse también secciones cuasibinarias con un plano de corte como el representado por la línea 2-3 de la Figura 10.36, que tiene por extremos dos compuestos binarios de fusión congruente situados en lados opuestos.

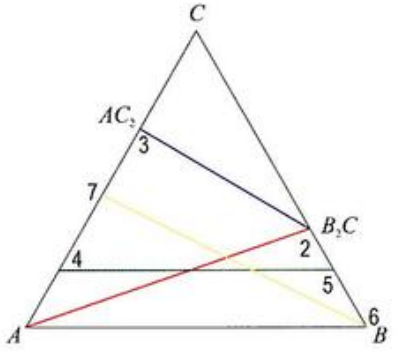


Figura 10.36. Sección isotérmica de un diagrama ternario hipotético. (Las fronteras que delimitan las regiones de las distintas fases no se han representado por simplicidad). Las distintas líneas rectas representan diferentes opciones de cortes verticales.

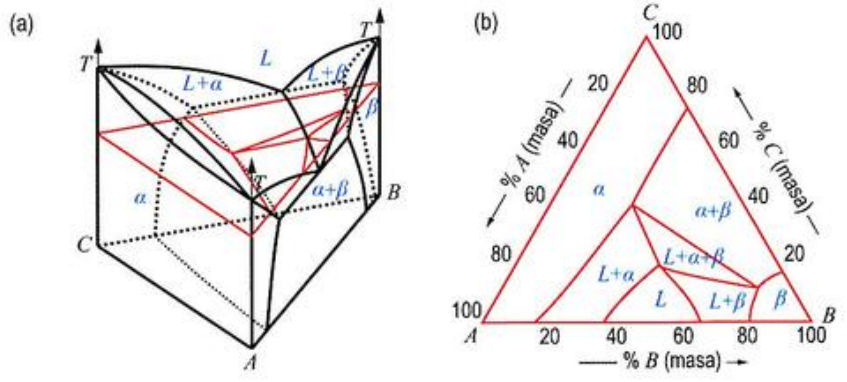


Figura 10.35. (a) Diagrama de fases ternario con sección isotérmica. (b) Intersecciones del plano de corte isotérmico con las superficies internas del diagrama tridimensional.

© Ediciones Paraninfo

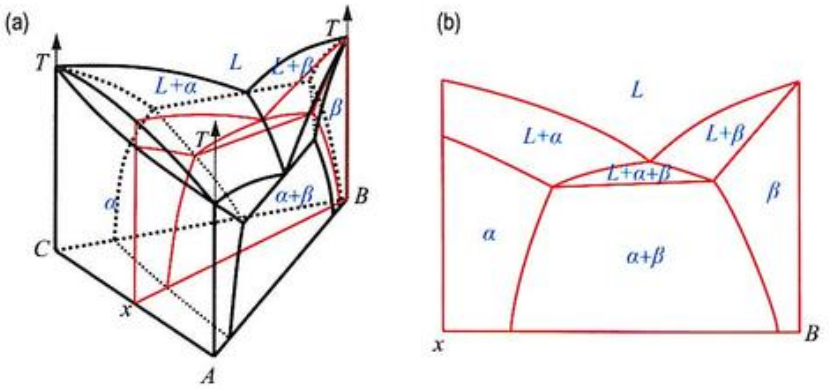


Figura 10.37. (a) Diagrama de fase ternario con una sección vertical y (b) detalle de la sección pseudobinaria de este.

Sin embargo, el resto de las posibles secciones verticales no son auténticos diagramas binarios, por lo que se las denomina **pseudobinarias**. Una sección pseudobinaria típica es aquella en la que el porcentaje de uno de los componentes se mantiene constante, esto es, la sección es paralela a una de las caras, tal como muestra la línea 4-5 de la Figura 10.36. Otra posibilidad es aquella en la que la relación de dos componentes se mantiene constante y la cantidad del tercero varía del 0 al 100 %, como la representada por la línea 6-7 en la Figura 10.36 o como ilustra más detalladamente la Figura 10.37.

En el estudio de los diagramas ternarios, otra opción también utilizada la constituye la denominada **proyección de líquidus**. Como su nombre indica, se trata de una proyección de la superficie líquidus sobre la base triangular mediante un conjunto de líneas isotermas; algo similar a las isobaras de los mapas del tiempo. La Figura 10.38 muestra un ejemplo de una representación de este tipo.

Cuando los componentes del sistema son más de tres, las representaciones gráficas resultan inviables. En la actualidad, estos sistemas complejos se abordan con la ayuda de programas informáticos especializados. En el capítulo siguiente, se expondrá una breve introducción sobre cuáles son los principales fundamentos del cálculo teórico de sistemas multicomponentes, aunque, en la Adenda del presente capítulo, se hace un esbozo de cómo pueden dibujarse cuasicuantitativamente los diagramas binarios básicos estudiados a partir de datos termodinámicos elementales.

10.7.4. Regla de la palanca

Supongamos una sección isoterma de un sistema ternario con dos fases α y β. En un punto P de la región bifásica ($\alpha + \beta$) de esa sección, ¿cómo se calculará la fracción presente de cada fase? Obviamente, necesita reformularse la *regla de la palanca*. Se trazará, en primer lugar, una línea de enlace que pase por el punto P. Dicha línea ha de ser perpendicular a las isolíneas de composición de uno de los componentes que se tomará como referencia (en el caso representado en la Figura 10.39, a las del componente B) y sus extremos han de coincidir con las líneas que son fronteras con la región α y β, respectivamente.

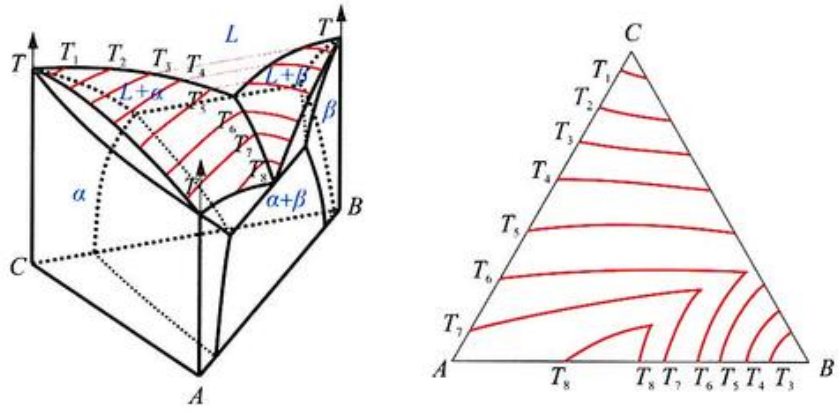


Figura 10.38. Proyección de la superficie líquidus de un diagrama de fase ternario que muestra líneas de contorno isotermas.

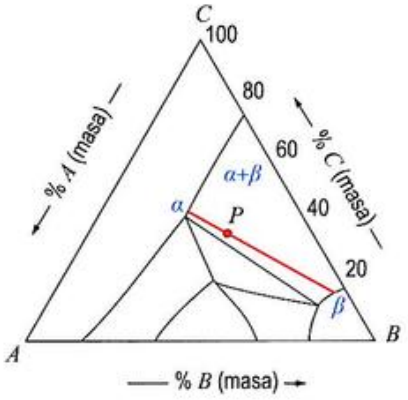


Figura 10.39. Línea de enlace en una sección isoterma de un sistema ternario para la aplicación de la regla de la palanca en una región bifásica.

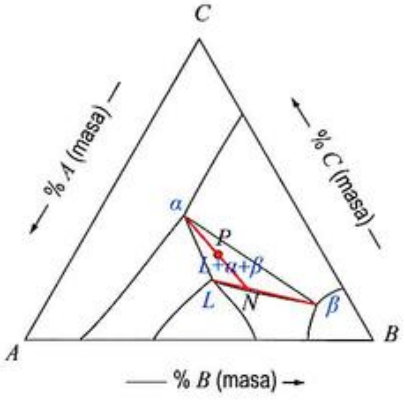


Figura 10.40. Línea de enlace en una sección isoterma de un sistema ternario para la aplicación de la regla de la palanca en una región trifásica.

Sin entrar en demostraciones, para este caso bifásico, la regla de la palanca se expresa sencillamente como:

$$f_\alpha = \frac{\overline{P\beta}}{\overline{\alpha\beta}} \qquad (10.13a)$$

$$f_\beta = \frac{\overline{P\alpha}}{\overline{\alpha\beta}} \qquad (10.13b)$$

relaciones que puede demostrarse que satisfacen la igualdad: $f_a + f_b = 1$.

Finalmente, para el caso de una región trifásica (por ejemplo, L, α y β) de la sección isoterma mostrada en la Figura 10.40, la regla de la palanca se expresa ahora como:

$$f_\alpha = \frac{\overline{N\beta}}{\overline{L\beta}} \cdot \frac{\overline{\alpha P}}{\overline{\alpha N}} \qquad (10.14a)$$

$$f_L = \frac{\overline{NL}}{\overline{L\beta}} \cdot \frac{\overline{\alpha P}}{\overline{\alpha N}} \qquad (10.14b)$$

$$f_\beta = 1 - \frac{\left(\overline{N\beta} - \overline{NL}\right)}{\overline{L\beta}} \cdot \frac{\overline{\alpha P}}{\overline{\alpha N}} \qquad (10.14c)$$

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

10.1. Suponga la región bifásica de un diagrama de equilibrio binario del tipo I (solubilidad total en estado líquido y sólido) de un sistema *A-B* en el que las temperaturas de fusión cumplen que $T_A > T_B$. Para una determinada temperatura, los límites de dicha región se sitúan en composiciones del 20 y del 60 % *B*. Calcule las composiciones de dos aleaciones sabiendo que, para dicha temperatura, la cantidad de fase sólida de la aleación más rica en *A* es el doble que la cantidad de la aleación más rica en *B* y que, además, la cantidad relativa de fase líquida de la aleación más rica en *A* es del 50 %.

Solución: Aleación rica en *A*: 40 % *B* y aleación rica en *B*: 50 % *B*.

10.2. Imagine un diagrama de equilibrio binario del tipo I (solubilidad total en estado líquido y sólido) para un sistema *A-B* tal que las temperaturas de fusión cumplen que $T_A > T_B$. Una determinada aleación es enfriada en condiciones de equilibrio hasta una temperatura tal que su microestructura es bifásica, presenta una composición de la fase sólida del 30 % *B* y de la fase líquida del 70 % *B*. Además, su microestructura contiene el doble de fase líquida que de sólida. Si la aleación hubiese sido enfriada rápidamente hasta la misma temperatura, indique cuál sería la composición de las fases sólida y líquida.

Solución: Sólida: 26.87 % *B* y líquida: 70 % *B*.

10.3. Considere un diagrama de equilibrio binario de tipo II (solubilidad total en estado líquido e insolubilidad total en estado sólido) de un sistema *A-B*. Una aleación de dicho sistema presenta en la región $A + L$ (justo antes de la transformación invariante) la mitad de *A* que de *L*, y en la región $A + B$ (justo después de la transformación invariante) el doble de *A* que de *B*. Calcule cuál es la composición de la aleación y cuál la del punto eutéctico.

Solución: Aleación: 33.33 % de *B* y *E*: 50 % de *B*.

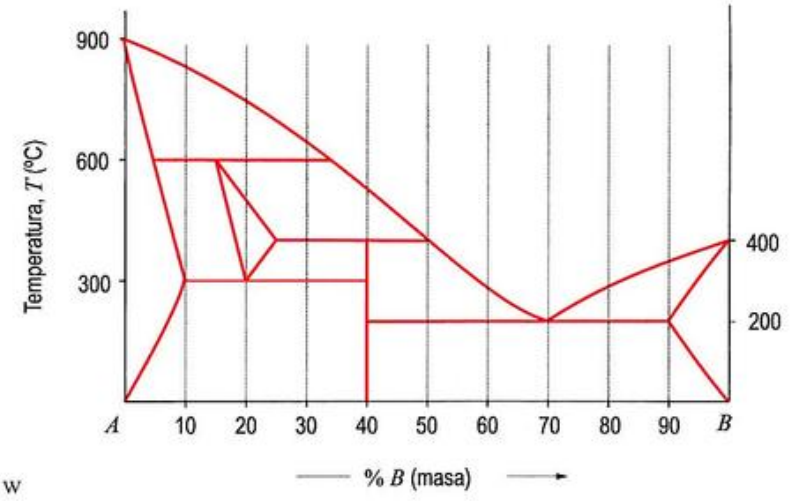
10.4. Suponga un diagrama de equilibrio binario de tipo III (solubilidad total en estado líquido y parcial en estado sólido) de un sistema binario *A-B*. Una aleación *x* de dicho sistema presenta en la región $\alpha + L$ (justo antes de la transformación invariante) igual cantidad de α que de *L* y en la región $\alpha + \beta$ (justo después de la transformación invariante) el doble de α que de β. Otra aleación del mismo sistema, *y*, presenta en la región $\alpha + L$ (justo antes de la transformación invariante) una tercera parte de α que de *L*. Si la transformación eutéctica se produce para un 50 % *B* y la solución sólida α presenta una solubilidad máxima del 10 % *B* a la temperatura eutéctica, establezca cuáles son las composiciones de las aleaciones *x* e *y* y cuál es la solubilidad de la solución sólida β a la temperatura de la transformación invariante.

Solución: x = 30 % *B*, y = 40 % *B* y β = 70 % *B*.

10.5. Un sistema binario *A-B* se rige por un diagrama de equilibrio binario de tipo IV (solubilidad total en estado líquido y parcial en estado sólido) en el que las temperaturas de fusión $T_A > T_B$. Una aleación de dicho sistema presenta en la región $\alpha + L$ (justo antes de la transformación invariante) igual cantidad de α que de *L* y en la región $\alpha + \beta$ (justo después de la transformación invariante) la mitad de α que de β. Si la transformación peritéctica se produce para un 50 % *B* y la composición del líquido es del 60 % *B*, determine cuál será la composición de la aleación.

Solución: 40 % *B*.

10.6. La figura corresponde a un hipotético diagrama de equilibrio binario, de solubilidad total en estado líquido y parcial en estado sólido, formado por *A* y *B*.



w

a) Nombre las distintas regiones del diagrama e indique esquemáticamente las distintas transformaciones que tengan lugar.

b) Trace la curva de enfriamiento en condiciones de equilibrio de una aleación del 30 % *B*, desde el estado líquido hasta la temperatura ambiente. Señale esquemáticamente los fenómenos que ocurren en cada tramo. Dibuje la microestructura que se obtendría en cada uno de los tramos.

c) Calcule la fórmula empírica del compuesto que aparece en el diagrama.

Datos: M(*A*) = 10 g/mol, M(*B*) = 20 g/mol y δ (fase más rica en el elemento *A*) = 5 g/cm^3.

Solución: (c) A_3B.

10.7. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, suponga una aleación del 30 % *B* a 299 ºC. Calcule qué porcentaje de área (= porcentaje en volumen) de la microestructura estaría ocupado por cada uno de los microconstituyentes.

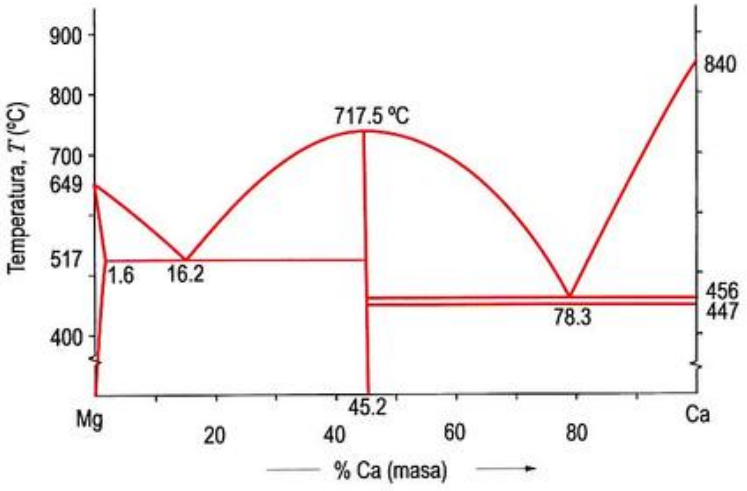
Datos: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$. Hay un compuesto *C* (con parámero reticular $a = 0.3$ nm) formado por átomos de *B* en posiciones de una red CCI, con todos los intersticios octaédricos ocupados por átomos de *A*.

Solución: 53.51 % de *E'* y 46.49 % de *C*.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

10.8. Dado el siguiente diagrama de equilibrio, correspondiente al sistema Mg-Ca,



a) Señale sobre el diagrama las fases existentes en las distintas regiones. Tenga en cuenta para ello que el Ca sufre una transformación alotrópica.

b) Calcule la estequiometría del compuesto sabiendo que M(Mg) = 24.3 g/mol y M(Ca) = 40.1 g/mol.

Solución: (b) Mg_2Ca.

10.9. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, suponga una aleación del 55 % Ca enfriada en condiciones de equilibrio hasta temperatura ambiente. Calcule los porcentajes de los microconstituyentes estructurales y elabore un esquema de la microestructura.

Solución: 70.41 % de *C* y 29.59 % de *E*.

10.10. El Mg (T_F = 650 °C, M(Mg) = 24.3 g/mol y estructura HC) y el Si (T_F = 1 414 °C, M(Si) = 28.1 g/mol y estructura tipo diamante) son completamente solubles en estado líquido e insolubles en estado sólido. Estos dos elementos forman un compuesto intermetálico, que contiene un 36.6 % Si y que funde congruentemente a 1 087 °C. El Mg y el compuesto intermetálico forman un eutéctico con un 1.4 % Si a 639 °C, mientras que el Si y el compuesto intermetálico forman, a su vez, un eutéctico con un 56.5 % Si a 947 °C.

a) Dibuje el diagrama de equilibrio Mg-Si.

b) Halle la fórmula del compuesto intermetálico.

Solución: (b) Mg_2Si.

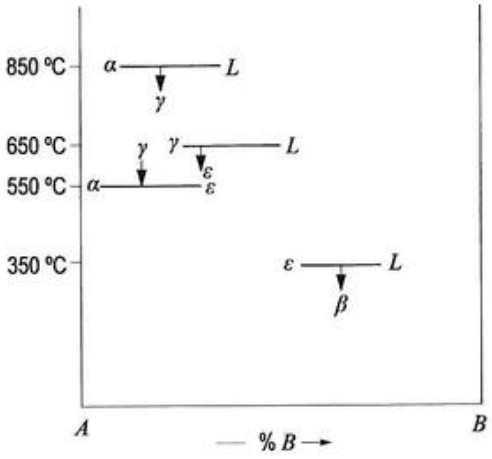
10.11. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, suponga una aleación del 10 % de Si:

a) Trace la curva de enfriamiento señalando esquemáticamente los fenómenos que ocurren en cada inflexión.

b) Calcule a temperatura ambiente el porcentaje de constituyentes estructurales existentes y dibuje la microestructura correspondiente indicando los constituyentes estructurales.

Solución: (b) 75.57 % de *E* y 24.43 % de Mg_2Si.

10.12. En un hipotético diagrama de equilibrio *A-B* (T_A = 1 100 °C y T_B = 200 °C), se producen las siguientes transformaciones (indicadas en la figura adjunta):



- 850 °C, la solución sólida extrema α (10 % *B*) reacciona con el líquido (35 % *B*) para dar γ (20 % *B*).
- A 650 °C, la fase intermedia γ (25 % *B*) reacciona con el líquido (50 % *B*) para dar ε (30 % *B*).
- A 550 °C, la fase γ (15 % *B*) se transforma en α (5 % *B*) y en ε (30 % *B*).
- A 350 °C, la fase ε (55 % *B*) reacciona con el líquido (75 % *B*) para dar solución sólida extrema β (65 % *B*).

Se conoce, además, que, a temperatura ambiente:

- La solubilidad máxima de *B* en α es del 2 %.
- La solubilidad mínima de *B* en β es del 75 %.
- La mínima solubilidad de *B* en la fase ε se considerará constante desde los 650 °C hasta temperatura ambiente e igual al 30 %.
- La fase intermedia ε tiene como máxima solubilidad el 40 % en *B*.

Complete con líneas rectas el diagrama de equilibrio parcialmente facilitado e indique las fases presentes en cada región.

10.13. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, suponga una aleación del 28 % *B*.

a) Dibuje la curva de enfriamiento en condiciones de equilibrio, indicando la microestructura presente en cada tramo y sus fases y microconstituyentes.

b) Calcule el porcentaje de la fase ε que forma parte del eutectoide justo tras su formación.

Solución: (b) 5.33 %.

10.14. Conocidos los siguientes datos sobre un hipotético sistema binario *A-B*:

- T_A = 1 000 °C y T_B = 800 °C.
- *B* es insoluble en *A*.
- La solubilidad de *A* en *B* tiene un máximo del 12 % a 500 °C y es del 8 % a temperatura ambiente.
- Presenta tres puntos eutécticos: (1) a 500 °C y 75 % *B*, (2) a 600 °C y 55 % *B* y (3) a 700 °C y 25 % *B*.
- Presenta dos compuestos que funden congruentemente: (1) a 850 °C y 36.36 % *B* y (2) a 750 °C y 63.15 % *B*.

a) Dibuje el diagrama de equilibrio correspondiente.

b) Calcule la fórmula empírica de los compuestos.

Datos: M(*A*) = 35 g/mol y M(*B*) = 20 g/mol.

Solución: (b) $C_1 = AB$, $C_2 = AB_3$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

10.15. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, considere una aleación del 50 % *B*.

a) Dibuje su microestructura a temperatura ambiente y calcule, para 100 g de aleación, la cantidad del compuesto más rico en el elemento *A* contenido en la porción eutéctica.

b) Explique qué diferencias cabría esperar respecto a la microestructura del apartado anterior si el enfriamiento se produce en condiciones de no equilibrio.

Solución: (a) 22.26 g y (b) Las laminillas del eutéctico serán ahora más finas.

10.16. Teniendo en cuenta los siguientes datos sobre un hipotético sistema binario *A-B*:

- T_A = 1 000 °C y T_B = 500 °C.
- La solubilidad de *B* en *A* tiene un máximo del 5 % a 700 °C y es nula a temperatura ambiente.
- La solubilidad de *A* en *B* tiene un máximo del 5 % a 300 °C y es nula a temperatura ambiente.
- Presenta dos transformaciones peritécticas:
  - L (65 % B) + C_1 (30 % B) ↔ C_2 (60 % B) a 400 °C.
  - L (40 % B) + α (5 % B) ↔ C_1 (30 % B) a 700 °C.
- Presenta una transformación eutéctica:
  - L (80 % B) ↔ C_2 (60 % B) + β (95 % B) a 300 °C.

a) Dibuje el diagrama de equilibrio correspondiente.

b) Para una aleación del 35 % de *B*, trace la curva de enfriamiento desde el estado líquido hasta la temperatura ambiente e indique la microestructura correspondiente a cada tramo de la curva con indicación de los microconstituyentes presentes. Dibuje igualmente la microestructura a temperatura ambiente en caso de enfriamiento en condiciones de inequilibrio.

10.17. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, suponga una aleación del 75 % *B*. A temperatura ambiente, calcule, para 100 g de aleación, la cantidad de compuesto contenido en la porción eutéctica.

Solución: 37.5 g.

10.18. De un hipotético diagrama binario *A-B*, se conoce:

- T_A = 500 °C y T_B = 1 000 °C.
- Un líquido del 25 % *B* solidifica a 250 °C de manera incongruente y da lugar a un compuesto *C* (75 % *B*) y al elemento puro *A*.
- Un compuesto *C* solidifica incongruentemente a la temperatura de 750 °C a partir de un líquido del 50 % *B* y de una solución sólida del 90 % *B*.
- La mencionada solución sólida presenta solubilidad nula a temperatura ambiente.

a) Dibuje el diagrama de equilibrio.

b) Calcule la composición de una aleación (más rica en *B* que en *A*) sabiendo que, en condiciones de equilibrio y a temperatura ambiente, la cantidad de compuesto presente en el eutéctico es de un 3.33 % en masa.

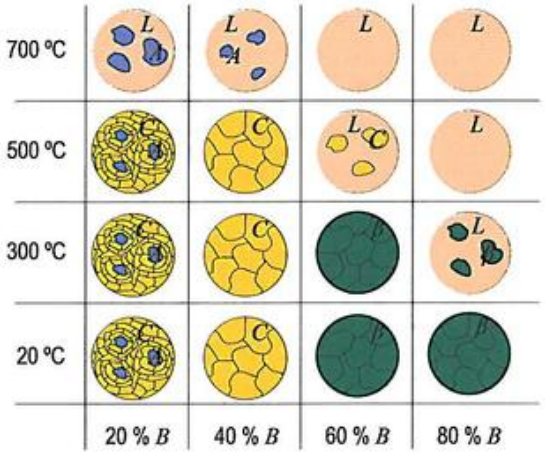
Solución: (b) 70 % *B*.

10.19. Para el diagrama de equilibrio del problema anterior, imagine una aleación del 70 % *B*. Cuando la aleación anterior es enfriada en condiciones de inequilibrio, calcule la nueva solubilidad de la solución sólida a una temperatura justo por encima de 750 °C sabiendo que la cantidad de solución sólida a esa temperatura es 2.4 unidades porcentuales menor que en condiciones de equilibrio. Explique a qué fenómeno es debido este cambio de solubilidad.

Solución: 92 % *B*, *coring*.

© Ediciones Paraninfo

10.20. De un sistema binario *A-B* (T_A = 1 300 °C y T_B = 100 °C) se conoce que presenta dos transformaciones invariantes de tipo peritéctico a las temperaturas de 600 y 400 °C, en las que la composición del líquido que interviene en la reacción es del 55 y del 70 % *B*, respectivamente. Además, se han realizado una serie de estudios metalográficos (en equilibrio), para distintas composiciones y temperaturas, que se resumen en la siguiente tabla:



Nota: A temperaturas intermedias entre las indicadas, no se observa ningún cambio en las fases presentes, es decir, o bien se encuentra la misma microestructura de la temperatura superior, o bien la de la inferior, aunque evidentemente las cantidades de cada fase pueden variar con la temperatura.

a) Dibuje con estos datos el diagrama de equilibrio *A-B* sabiendo que la solubilidad máxima de *A* en *B* se produce a temperatura ambiente y resulta de un 50 %, así como que *C* es un compuesto.

b) Indique cómo resultarían las microestructuras correspondientes a las aleaciones del 20 %, el 60 % y el 80 % *B*, a temperatura ambiente, si fuesen enfriadas en condiciones de inequilibrio. Indique los fenómenos de inequilibrio que aparecerían, y señale las diferencias con las microestructuras de equilibrio.

10.21. En la sección isoterma de un diagrama ternario de componentes hipotéticos *A*, *B* y *C*, sitúe los puntos de composición:

a) 30 % *A* y 40 % *B*.

b) 60 % *A* y 10 % *C*.

c) 30 % *B* y 20 % *C*.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

10.1. En las aleaciones, entendemos que un microconstituyente es cualquier región física y/o químicamente diferenciable del resto.

a) Verdadero.
b) Falso.

10.2. El número de grados de libertad en un sistema en equilibrio de dos componentes y tres fases, a presión constante resulta ser:

a) 0.
b) 1.
c) 2.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

10.3. En cualquier punto de la isoterma de una transformación eutéctica, el número de grados de libertad es:

a) 0.
b) 1.
c) 2.

10.4. Un diagrama de equilibrio no puede facilitarnos información sobre:

a) Las fases en equilibrio y su composición química.
b) Los porcentajes relativos de las fases en equilibrio.
c) La forma energéticamente más favorable de cada fase.

10.5. Se habla de fusión congruente cuando todo el líquido formado tiene una composición igual a la del sólido del que proviene.

a) Verdadero.
b) Falso.

10.6. Los porcentajes de dos fases en equilibrio pueden determinarse a partir de su diagrama de fases utilizando la regla de la palanca.

a) Verdadero.
b) Falso.

10.7. Señale la opción incorrecta. En un sistema binario con insolubilidad total en estado sólido, la aleación de composición eutéctica de equilibrio:

a) Funde a temperatura constante.
b) Tiene la temperatura de fusión más baja de todas las aleaciones.
c) Es de fusión congruente.
d) En estado sólido, tiene dos fases.

10.8. Sea el sistema *A-B*, que tiene un eutéctico (50 % de *B*) y que presenta insolubilidad total en estado sólido. Una aleación de 40 % de *A* tiene una microestructura a temperatura ambiente que consta de:

a) La fase *B* y el microconstituyente eutéctico.
b) La fase *A* y el microconstituyente eutéctico.
c) Una solución sólida de *A* en *B*.
d) Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

10.9. La línea de sólidus en un enfriamiento de inequilibrio en un diagrama de tipo I puede modelarse por

$$\bar{c}_S = c\left[1-\left(c_L/c\right)^{k/(k-1)}\right]\Big/\left[1-\left(c_L/c\right)^{1/(k-1)}\right] .$$

a) Verdadero.
b) Falso.

10.10. Una aleación del 40 % *B*, perteneciente a un sistema binario *A-B*, de solubilidad total en estado líquido e insolubilidad total en estado sólido, puede presentar a temperatura ambiente la siguiente estructura:

a) El 40 % de *A* y el 60 % de *B*.
b) El 40 % de *A* y el 60 % de eutéctico.
c) Puede aparecer *coring* si se enfría rápidamente.

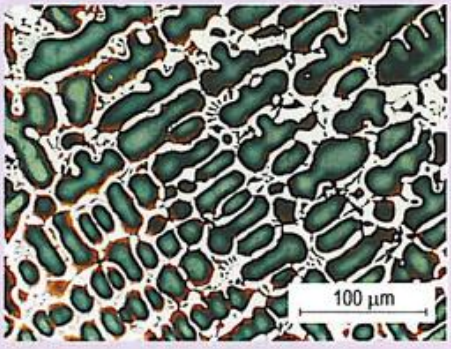
10.11. La temperatura de fusión de una aleación eutéctica se encuentra entre los puntos de fusión de los componentes que forman la aleación.

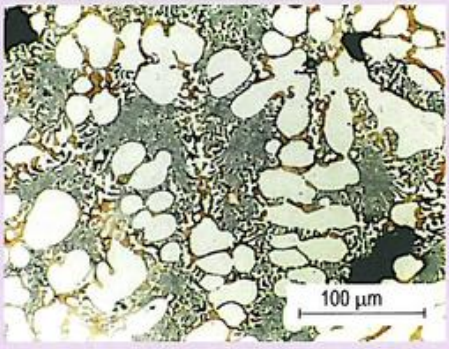
a) Verdadero.
b) Falso.

10.12. La solidificación de una aleación, en condiciones de no equilibrio, puede producir los siguientes efectos, excepto uno:

a) Disminución de la temperatura de sólidus.
b) Facilitar una transformación invariante que, de otro modo, no se produciría.
c) Aumento de la temperatura del comienzo de la solidificación.

10.13. En relación a las dos micrografías de aleaciones enfriadas rápidamente, correspondientes a dos composiciones de un sistema donde existe exclusivamente una transformación eutéctica:



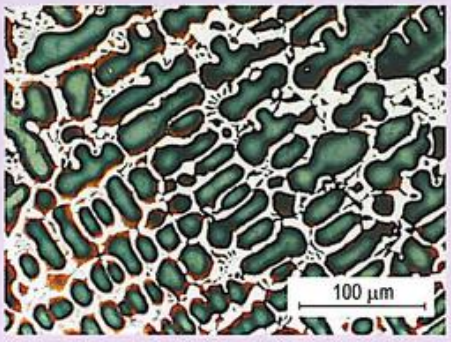


a) En ambas se aprecia la existencia de *coring* como consecuencia del enfriamiento fuera de equilibrio.
b) El diagrama correspondiente al sistema en cuestión es del tipo «insolubilidad total en estado sólido».
c) Para la composición eutéctica de este sistema, solo una de las fases consigue nuclear a la temperatura de la transformación eutéctica que aparece en el diagrama de equilibrio.

10.14. Un eutéctico, en un sistema binario, cumple los siguientes requisitos, excepto uno:
a) Tiene una composición y una temperatura de solidificación definidas.
b) Se forma en virtud de una transformación invariante.
c) Es una fase.
d) Funde a más baja temperatura que ninguna otra composición del sistema binario.

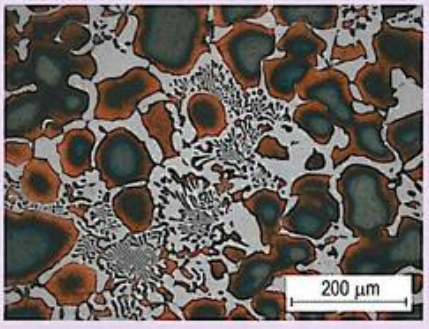
10.15. En una aleación de composición eutéctica y a la temperatura eutéctica, todo el líquido pasa a un sólido monofásico, por lo que se dice que este es un sólido de fusión congruente.
a) Verdadero.
b) Falso.

10.16. Una aleación Cu-4.5P, que sufre una transformación eutéctica, ha sido moldeada en arena y se ha obtenido la estructura de la figura. En ella se aprecia una de las siguientes características:



a) Cercado.
b) Microsegregación interdendrítica.
c) *Coring*.

10.17. En la micrografía de la figura, correspondiente a una aleación enfriada rápidamente, puede apreciarse:



a) Cercado.
b) Microsegregación interdendrítica.
c) Estructura eutéctica divorciada.

10.18. La línea de solvus indica:
a) El inicio de la solidificación.
b) El fin de la solidificación.
c) El cambio en las fases presentes en el material ya solidificado.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

10.19. En una reacción eutectoide de un sistema binario, existen en equilibrio:

a) Tres fases sólidas.
b) Una fase líquida y dos sólidas.
c) Dos fases líquidas y una fase sólida.
d) Una fase líquida y una fase sólida que es una solución sólida primaria.

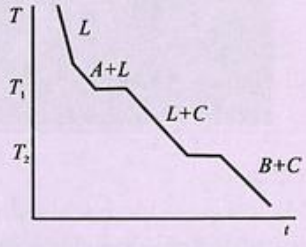
10.20. Suponga una transformación peritéctica que da lugar a una solución sólida. En cualquier punto de la región que representa a la solución sólida, el número de grados de libertad es:

a) 2, ya que el número de fases presentes es 1.
b) 2, ya que el número de fases presentes es 2.
c) 1, ya que el número de fases presentes es 1.

10.21. Imagine una transformación peritéctica que da lugar a un compuesto de fusión incongruente de composición no estequiométrica (en lugar de una línea vertical, aparece una región), en cualquiera de los puntos de la región que representa al compuesto, el número de grados de libertad es:

a) 2, ya que el número de fases presentes es 1.
b) 2, ya que el número de fases presentes es 2.
c) 1, ya que el número de fases presentes es 1.

10.22. La curva de enfriamiento (T, t) adjunta tiene indicadas las fases existentes en los tramos inclinados, donde A y B son los componentes del sistema y C es un compuesto intermedio. En los tramos horizontales:

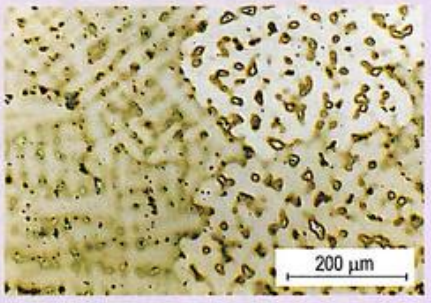


a) A T_1 y T_2 se produce una reacción eutéctica.
b) A T_1 y T_2 se produce una reacción peritéctica.
c) A T_1 existe una reacción peritéctica y a T_2 se produce una reacción eutéctica.

10.23. Cuál de las siguientes no es una reacción invariante en los diagramas de equilibrio binarios:

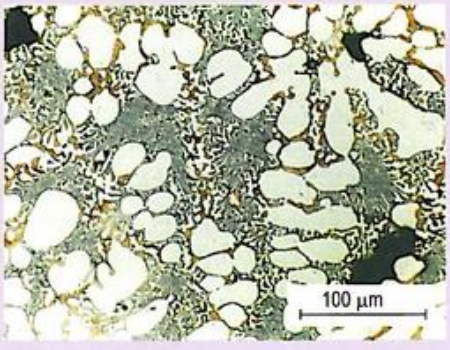
a) Reacción peritéctica.
b) Reacción eutectoide.
c) Reacción atáctica.
d) Reacción eutéctica.

10.24. La microestructura adjunta corresponde a una aleación Cu-Sn monofásica obtenida por moldeo. Elija la opción incorrecta.



a) Se observa la presencia de porosidad.
b) Se observa la presencia de microsegregación.
c) Se observa la presencia de cercado.
d) Esta estructura puede ser homogeneizada mediante un tratamiento térmico adecuado.

10.25. La micrografía adjunta corresponde a una aleación Cu-Cu_3P hipereutéctica (10.5 % P), moldeada en arena, en la que se identifican dos microconstituyentes: Cu_3P (blanco) y eutéctico. Elija la opción incorrecta.

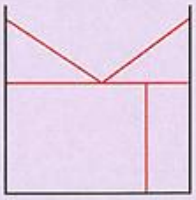


a) Se observa la presencia de porosidad.
b) Se observa crecimiento dendrítico de una de las fases.
c) Se observa la presencia de cercado.
d) Se observa la presencia de parte del eutéctico en forma anómala.

10.26. Todas, excepto una, son reacciones invariantes en un sistema binario:

a) Sindiotáctica.
b) Peritéctica.
c) Monotectoide.
d) Eutéctica.

10.27. El diagrama de equilibrio binario adjunto:



a) Es posible siempre que haya insolubilidad total en estado sólido.
b) No es posible porque en determinados tramos se incumple la regla de Gibbs o de las fases.
c) Es posible siempre que la línea vertical interior represente un compuesto.

10.28. El Mg y el Si forman un compuesto intermetálico que contiene un 36.6 % en masa de Si. Sabiendo que M(Mg) = 24.3 y M(Si) = 28.1, la fórmula del compuesto resulta ser:

a) MgSi.
b) Mg_2Si.
c) $MgSi_2$.

10.29. Indique la fórmula de un compuesto formado por dos componentes *A* y *B*, que contiene un 62 % en masa de *B*, conocidas sus masas atómicas, MA y MB.

a) $A_{62 \cdot MA}B_{38 \cdot MB}$.
b) $A_{38 \cdot MB}B_{62 \cdot MA}$.
c) $A_{38 \cdot MA}B_{62 \cdot MB}$.

10.30. En un diagrama de equilibrio, una fase intermedia puede estar compuesta por un elemento, una solución sólida o un compuesto.

a) Verdadero.
b) Falso.

10.31. El número de grados de libertad en la región bifásica de un diagrama ternario es:

a) 3.
b) 1.
c) 2.

10.32. Las transformaciones de fase verdaderamente invariantes en los sistemas ternarios implican tres fases.

a) Verdadero.
b) Falso.

10.33. Una sección pseudobinaria en un diagrama de fases ternario es aquella en la que el porcentaje de uno de los componentes se mantiene constante.

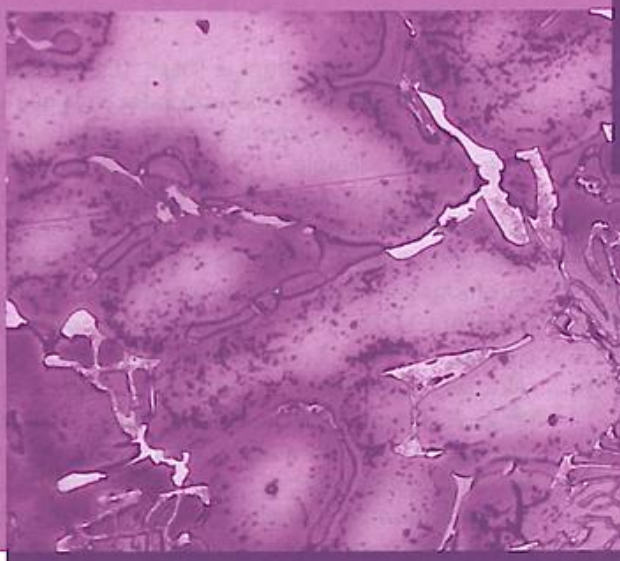
a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

10.1. (a); **10.2.** (a); **10.3.** (a); **10.4.** (c); **10.5.** (a); **10.6.** (a); **10.7.** (c); **10.8.** (a); **10.9.** (a); **10.10.** (b); **10.11.** (b); **10.12.** (c); **10.13.** (c); **10.14.** (c); **10.15.** (b); **10.16.** (c); **10.17.** (c); **10.18.** (c); **10.19.** (a); **10.20.** (a); **10.21.** (a); **10.22.** (c); **10.23.** (c); **10.24.** (c); **10.25.** (c); **10.26.** (a); **10.27.** (b); **10.28.** (b); **10.29.** (b); **10.30.** (b); **10.31.** (c); **10.32.** (b); **10.33.** (a).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 11



Determinación de diagramas de equilibrio

CONTENIDO

11.1. Introducción

11.2. Técnicas experimentales

11.3. Computación de diagramas

11.4. Una reflexión final

RECURSOS DIGITALES

Nota 11.1. Cinética de enfriamiento

Nota 11.2. Algoritmo de búsqueda de la tangente común

Nota 11.3. Dependencia térmica de las energías libres molares

Nota 11.4. La entropía de mezcla

Nota 11.5. La entalpía de mezcla

Adenda: Determinación del diagrama Pb-Sn mediante análisis térmico

11.1. Introducción

Antes de abordar el estudio, análisis e interpretación de algunos diagramas de interés tecnológico —a lo que dedicaremos el capítulo siguiente—, es interesante conocer cómo se construyen los diagramas de equilibrio. De forma general, puede decirse que estos pueden obtenerse por *vía experimental* o *teórica*. Comenzaremos comentando brevemente los procedimientos experimentales más empleados y, posteriormente, con algo más de detalle, abordaremos el estudio de los métodos teóricos.

11.2. Técnicas experimentales

Desde el punto de vista experimental, se dispone de una amplia variedad de procedimientos, entre los cuales los más comunes son: el **análisis térmico**, el **estudio materialográfico**, la **difracción de rayos X** o la **dilatometría**.

11.2.1. Curvas de enfriamiento

Este es, con mucho, el procedimiento experimental más empleado. Como se vio en el Capítulo 10, si durante un enfriamiento se representa gráficamente la evolución de la temperatura de un sistema con una composición determinada, se obtiene una curva cuya pendiente varía al iniciarse cualquier cambio en el sistema. Así pues, con la medida de la temperatura de una aleación que está siendo enfriada desde el estado líquido, quedarían registradas todas sus vicisitudes, lo que permitiría inferir la forma del diagrama para esa composición concreta. La Figura 11.1a representa la *curva de enfriamiento* (la gráfica de la temperatura frente al tiempo) de una muestra que está siendo enfriada cuando en ella no tiene lugar transformación alguna. Como puede comprobarse, la variación de la temperatura es suave. (La forma concreta de la curva dependerá de la manera exacta en la que se extrae el calor; si es a *flujo constante* o siguiendo una *ley de enfriamiento al aire*, por ejemplo. La Nota 11.1 ahonda en este punto). Sin embargo, cuando la aleación está sufriendo alguna transformación (invariante o no), la curva de enfriamiento sufre un cambio de tendencia al alcanzar la temperatura de transformación. En el caso de una transformación invariante (Figura 11.1b), sucede que esta temperatura permanece constante, porque la extracción de calor se compensa con el calor latente de transformación que se libera a medida que progresa el cambio. La curva de la Figura 11.1b está bastante idealizada y, como se vio en el Capítulo 8, se ha omitido en ella un importante detalle: en la práctica, dicha curva sería más parecida a la mostrada en la Figura 11.1c, debido a que es inevitable cierto subenfriamiento inicial para producir los primeros cristales estables (núcleos) del sólido en el líquido. (Nótese, como también muestra la Figura 11.1c, que la curva descrita no sería la misma si en lugar de un enfriamiento se estudiase el calentamiento, pues los procesos de fusión y de solidificación no son completamente simétricos).

El conocimiento de estas curvas de enfriamiento para distintas composiciones de un determinado sistema permite deducir la forma del diagrama de equilibrio de dicho sistema. La Figura 11.2 muestra las curvas de enfriamiento idealizadas (con líneas rectas) para algunas composiciones de dos sistemas distintos, el primero de tipo I y el segundo de tipo III. Se observa que, para ambos, existe un cambio abrupto cuando se alcanza la línea líquidus. Además, para el primero de los sistemas, vuelve a observarse un cambio similar cuando se alcanza la línea de sólidus. Para los componentes puros en ambos sistemas, así como para la transformación invariante del segundo de ellos, aparece una meseta que se extiende hasta el momento en el que el líquido solidifica completamente. En el segundo sistema, excepto para la composición eutéctica y los componentes puros, la solidificación tiene lugar en todo un rango de temperaturas desde la de líquidus hasta la eutéctica, T_E. Todo ello queda perfec-

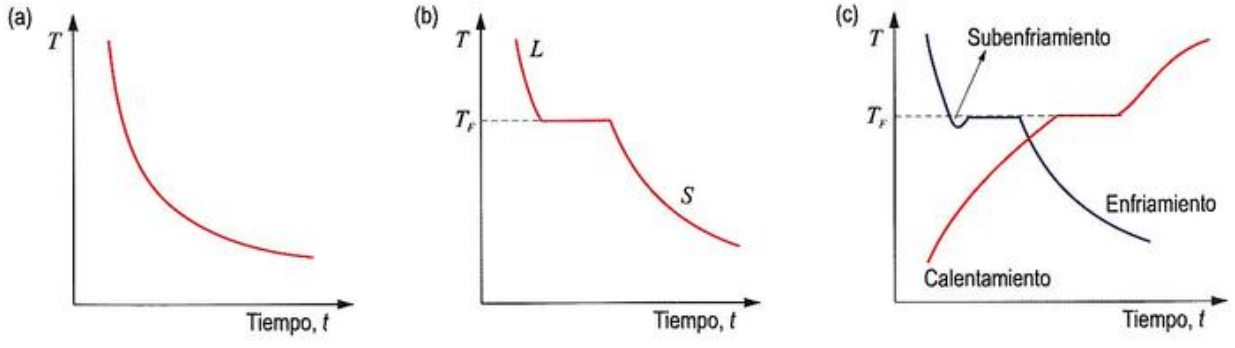


Figura 11.1. (a) Curva de enfriamiento de un sistema que no sufre ninguna transformación. (b) Curva de enfriamiento idealizada de un sistema que solidifica a la temperatura T_F. (c) Curvas de enfriamiento y calentamiento reales (obsérvese la presencia de un pequeño valle en la curva de enfriamiento que no aparece en la curva de calentamiento).

© Ediciones Paraninfo

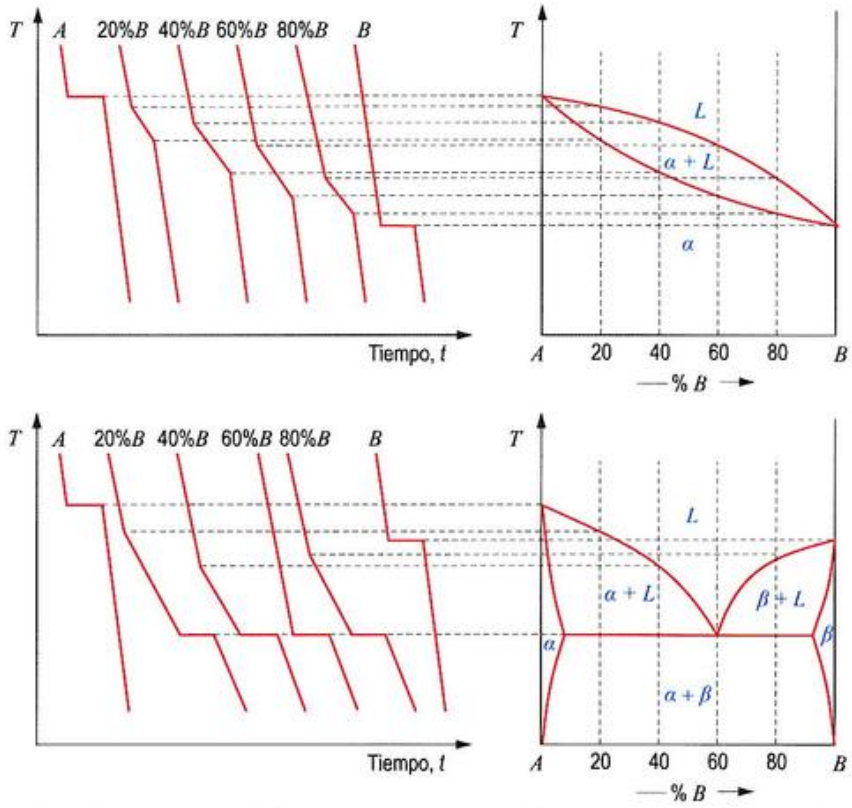


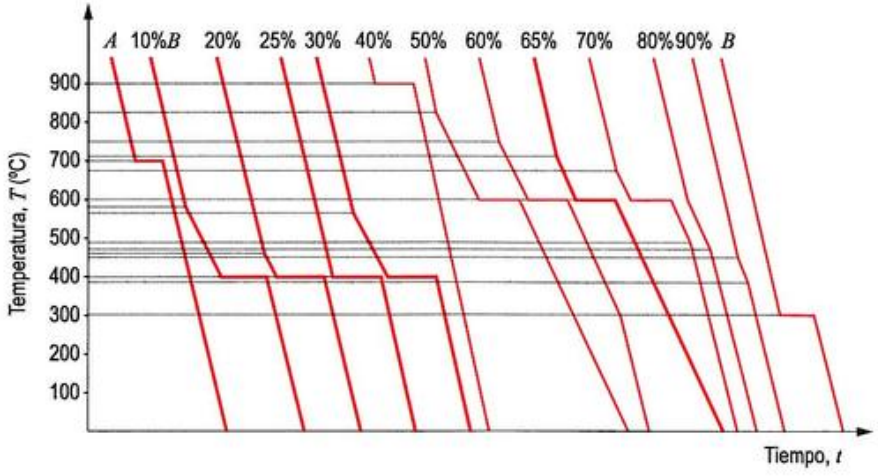
Figura 11.2. Trazado de las líneas de un diagrama de fases tipo I y tipo III a partir de un conjunto de curvas de enfriamiento.

tamente reflejado en las inflexiones que registra la curva de enfriamiento. En la Adenda de este capítulo, se muestra una aproximación a la técnica de determinación de diagramas por análisis térmico aplicada al sistema Pb-Sn.

El procedimiento descrito es adecuado para determinar las temperaturas inicial y final de solidificación, pero no para obtener las correspondientes a las transformaciones de fase que se producen en estado sólido, ya que, generalmente, el calor desprendido en esas transformaciones suele ser demasiado pequeño para ser detectado, así que son preferibles otros procedimientos que proporcionan resultados más exactos, por ejemplo, la dilatometría, de la que se hablará más adelante.

Ejercicio resuelto 11.1

Determine el diagrama de equilibrio de un sistema binario *A-B* en el que están presentes una transformación eutéctica y otra peritéctica, y para el que se conocen las siguientes curvas de enfriamiento realizadas para distintas composiciones:



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

11.2.2. Calorimetría diferencial de barrido

Esta técnica, más conocida por la sigla inglesa DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), se basa en la medida del flujo de calor que hay que suministrar, de manera independiente, a una muestra M contenida en un crisol y a una referencia estándar R (que puede ser únicamente el propio crisol), para que ambas sigan la misma evolución térmica, dada por $T_p(t)$, previamente programada.

En la Figura 11.3, se muestra el esquema de un típico equipo DSC. Los dos crisoles (el de la muestra y el de referencia) están equipados con sensores para la medida de la temperatura y resistencias de calentamiento independientes.

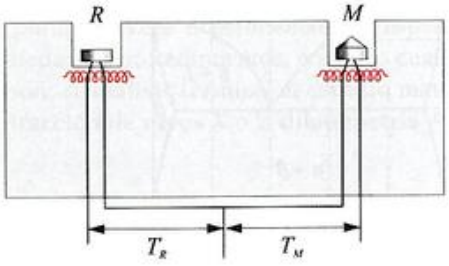


Figura 11.3. Esquema de un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se muestra la cápsula que actúa como referencia (R) y la misma cápsula con la muestra a analizar (M).

Un sistema de control mide las temperaturas instantáneas de cada crisol (T_M y T_R) y las compara continuamente con el valor programado $T_p(t)$. El sistema trabaja de modo que la energía suministrada, en cada instante, por cada resistencia de calentamiento sea proporcional a la diferencia de temperaturas entre cada crisol y la temperatura programada, esto es, $E_M = c_M(T_M - T_p)$ y $E_R = c_R(T_R - T_p)$, siendo E_M y E_R las energías suministradas por las resistencias, y c_M y c_R, constantes del sistema que dependen de las características de cada material (muestra y referencia). En cada instante, la diferencia de energía, $\Delta E = E_M - E_R$, requerida para mantener los dos crisoles a la temperatura programada es la magnitud que se representa en el **termograma** como una función de $T_p(t)$.

Lógicamente, la referencia tiene que ser un material libre de transformaciones en el rango de temperaturas bajo estudio. De esta forma, todas aquellas transformaciones que tengan asociadas una cierta variación relativa en el aporte energético a la muestra se detectarán en el termograma, bien como un pico, bien como un valle, dependiendo del tipo de transformación que tenga lugar. Como se muestra en la Figura 11.4, los valores ΔE pueden ser positivos o negativos dependiendo de la naturaleza de la transformación (exotérmica o endotérmica).

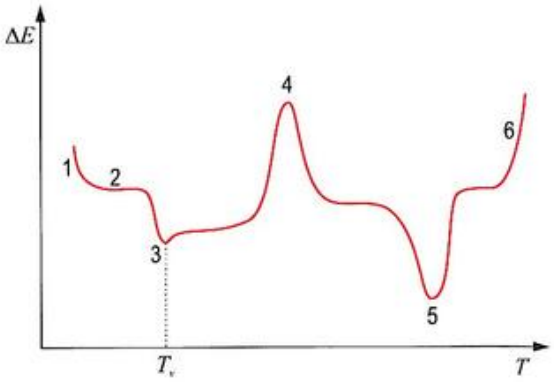


Figura 11.4. Termograma de un material polimérico semicristalino: (1) descenso inicial proporcional a la capacidad térmica de la muestra, (2) parte de la curva sin efectos térmicos (línea de base), (3) transformación vítrea de la fase amorfa, (4) pico de cristalización, (5) pico de fusión de la fase cristalina y (6) comienzo de la degradación.

Aunque, indudablemente, la técnica es muy poderosa, y de sus curvas puede extraerse información valiosa que resulta muy adecuada también para otros fines, puede ser perfectamente empleada en la determinación de diagramas.

11.2.3. Estudio materialográfico

Este procedimiento consiste en calentar, a distintas temperaturas, muestras del sistema sometido a estudio y mantenerlas a dichas temperaturas el tiempo necesario para que se establezca el equilibrio. A continuación, son enfriadas rápidamente, con objeto de que conserven la estructura que tenían a las referidas temperaturas, y se examinan al microscopio. El método persigue, pues, «congelar» la microestructura para que pueda ser observada a temperatura ambiente.

El procedimiento es de difícil aplicación cuando las temperaturas son elevadas, ya que las muestras sometidas a un brusco enfriamiento no siempre retienen la estructura que tenían a altas temperaturas, y la interpretación correcta de la microestructura observada al microscopio requiere una gran pericia. Además, tampoco es válido para el estudio de sistemas en los que se producen transformaciones de fase sin difusión (como la martensítica). Por ello, este procedimiento encuentra más utilidad en la validación de un diagrama que en su trazado *a priori*.

El problema puede solventarse observando la muestra en tanto que esta es calentada o enfriada (estudio microscópico *in situ*). Para ello, el microscopio ha de constar de un sistema que permita realizar calentamientos o enfriamientos controlados a la muestra, expuesta, además, a atmósferas muy determinadas.

Los primeros estudios mediante microscopía óptica datan de 1865 y, hoy en día, sigue utilizándose, aunque como

técnica complementaria a otras más potentes como la difracción de rayos X. Más allá de la determinación o verificación de diagramas de fases, esta técnica se ha empleado en el estudio del crecimiento de grano, la determinación de temperaturas de fusión y de puntos de ablandamiento de cerámicas, entre otras tareas.

11.2.4. Difracción de rayos X

Mediante la difracción de rayos X es posible conocer las fases presentes en una muestra y los parámetros cristalinos de las mismas (Adenda del Capítulo 2). Su principio básico consiste en que cada sustancia cristalina tiene una estructura atómica particular que difracta los rayos X con un patrón también característico. Así pues, su empleo en muestras que han sido o están siendo tratadas térmicamente permite determinar la aparición de una nueva estructura cristalina. Este método es sencillo, preciso y muy útil también para detectar las variaciones con la temperatura de la solubilidad en estado sólido. Como ventaja añadida, la técnica requiere, como también le ocurría a la DSC, solo una pequeña cantidad del material a medir.

11.2.5. Dilatometría

Es una técnica de estudio de las transformaciones de fase en materiales sólidos. Por medio de incrementos controlados de temperatura, se cuantifica si el material manifiesta variaciones en su longitud y a qué temperatura se presentan las dilataciones o contracciones, según el cambio en las pendientes de la curva (Figura 11.5). Los cambios bruscos de longitud delatan cambios significativos en el sistema, esto es, transformaciones de fases.

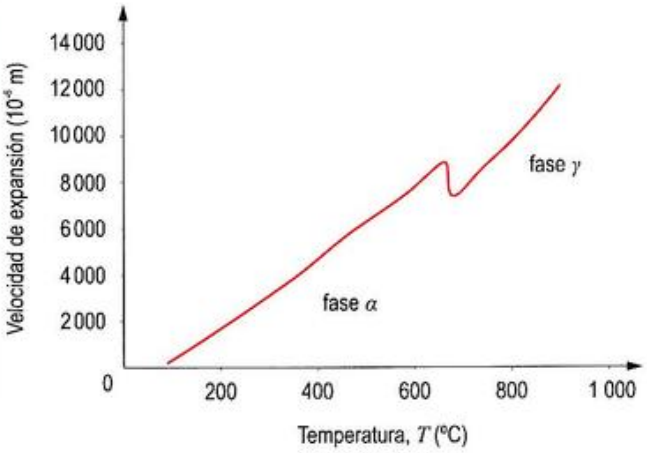


Figura 11.5. Curva dilatométrica del hierro durante un proceso de calentamiento. La muestra se contrae al pasar de fase α (estructura CCI) a fase γ (estructura CCC). Este fenómeno es teóricamente predecible al tener la estructura CCC una mayor fracción de empaquetamiento volumétrico que la CCI.

El equipo empleado en esta técnica se llama **dilatómetro** y cuenta con un tubo de cuarzo en el que se coloca un sensor de longitud, la probeta y un termopar. La probeta tiene dimensiones específicas determinadas por el diseño del equipo. Por medio del sensor de longitud, puede obtenerse una gráfica representativa de las variaciones de longitud de la probeta debidas al incremento de temperatura. El equipo suele contar con varias opciones de velocidad de calentamiento. Así, en las ordenadas de la gráfica, se presentan las diferencias de longitud y, en las abscisas, la temperatura, tal como se muestra en la Figura 11.5.

11.3. Computación de diagramas

Desde las últimas décadas del siglo XX, han venido produciéndose grandes avances en el cálculo teórico de diagramas de fases para sistemas reales. Ya existen en el mercado avanzados paquetes informáticos[1] cuyas bases de datos son actualizadas periódicamente. De todas formas, dos de los principales problemas en este tipo de cálculos no han sido resueltos completamente. A la dificultad de estimar con precisión las líneas y puntos de coexistencia de fases en equilibrio, se une el hecho de que las técnicas actuales no ofrecen absoluta certeza de que los resultados obtenidos correspondan a verdaderos estados de equilibrio y no a situaciones de equilibrio metaestable. Además, hoy por hoy, el cálculo de diagramas ternarios y más aún de los de orden superior, sigue siendo insatisfactorio y, a menudo, las predicciones contradicen los datos experimentales.

11.3.1. El método de la tangente común

Dejando a un lado estos espinosos asuntos, cabe hacerse una pregunta fundamental: ¿cómo calcular teóricamente un diagrama de equilibrio? Obviamente, empleando argumentos termodinámicos. Ya se hizo una avanzadilla en la Adenda del Capítulo 10, pero los métodos allí empleados adolecían de dos problemas fundamentales: primero, los diagramas debían ser muy simples y, segundo, debía conocerse *a priori* el tipo de diagrama que presentaba el sistema a estudiar. Obviamente, se necesitan objetivos más generales y ambiciosos para abordar los sistemas reales y, como el asunto no es trivial, será mejor acercarse a la solución de forma práctica (procedimental) para luego ir desgranando gradualmente el aparato teórico que lo sustenta. Bástenos saber, para empezar, que en las **representaciones *Gx*** (representaciones de la energía libre frente a la fracción molar, a una temperatura concreta) que a menudo

[1] Como ThermoCalc, MTData, Lukas, Gemini, Fact, ManLabs, Program, etc.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

utilizaremos, una solución sólida se describe por una línea curva continua, y que un compuesto, sin embargo, es un punto aislado. Sirva con decir, además, que los componentes puros también son puntos, pero son siempre los extremos de líneas que representan soluciones.

Con estas ideas simples, comencemos con el diagrama más sencillo de todos: el diagrama tipo I. En la Figura 11.6, se representan las curvas de energía libre de las diferentes fases presentes en un sistema, como función de la composición y para determinadas temperaturas. La figura muestra, además, cómo, a partir de esas curvas, puede construirse el diagrama correspondiente.

No es difícil entender el procedimiento. Naturalmente, la idea subyacente es que la fase más estable y, por tanto, la imperante, es aquella con energía libre más baja. A la temperatura T_1, la solución líquida es la que tiene la energía libre más baja y, por lo tanto, es la fase más estable. A la temperatura T_2 (igual a la temperatura de fusión de A), el líquido y el sólido llegan a ser igualmente estables a la composición del 0 % B (A puro), pero para cualquier otra composición, el líquido sigue resultando la fase más estable. A la temperatura T_3, la situación es completamente diferente: para un determinado intervalo de composiciones es el sólido la fase más estable, en tanto que, para otro rango, resulta ser la fase líquida. De acuerdo con los principios termodinámicos que se explicarán más adelante, las composiciones de las dos fases en equilibrio mutuo a la temperatura T_3 pueden determinarse *trazando la recta tangente a las curvas de energías libres del sólido y del líquido*. Los puntos de tangencia, 2 y 3, son entonces trasladados al diagrama de fases como puntos de las líneas sólidus y líquidus, respectivamente. Para temperaturas menores a T_4 (temperatura de fusión del componente B), la fase más estable, independientemente de la composición, resulta ser la fase sólida. Lógicamente, para obtener una descripción detallada de las líneas del diagrama, el número de temperaturas a estudiar tendrá que ser bastante elevado, desde luego, superior a las cinco analizadas en la Figura 11.6.

En el caso de que el diagrama de tipo I presentara un punto de fusión congruente, es decir, un mínimo o un máximo en las líneas de líquidus y de sólidus, debería existir alguna diferencia en su construcción que justifique dicho comportamiento. Y, en efecto, a diferencia de lo que ocurría en la Figura 11.6, en la nueva situación, las curvas de energía libre no solo se cruzan en un punto, sino en dos, como se aprecia a la temperatura T_3. La aparición del mínimo se debe a que la curva correspondiente al líquido presenta mayor curvatura que la del sólido y que, a una determinada temperatura (T_4), ambas curvas coinciden en un punto. Por la misma razón, puede entenderse que, si la curvatura es mayor para la fase sólida, aparecerá un máximo en el diagrama. (Por simplicidad, se han hecho coincidir las temperaturas de fusión de los dos componentes).

Un estudio similar para un diagrama de tipo II se muestra en la Figura 11.8. El método de cálculo es similar, si bien ahora son consideradas una fase líquida y dos sólidas (A y

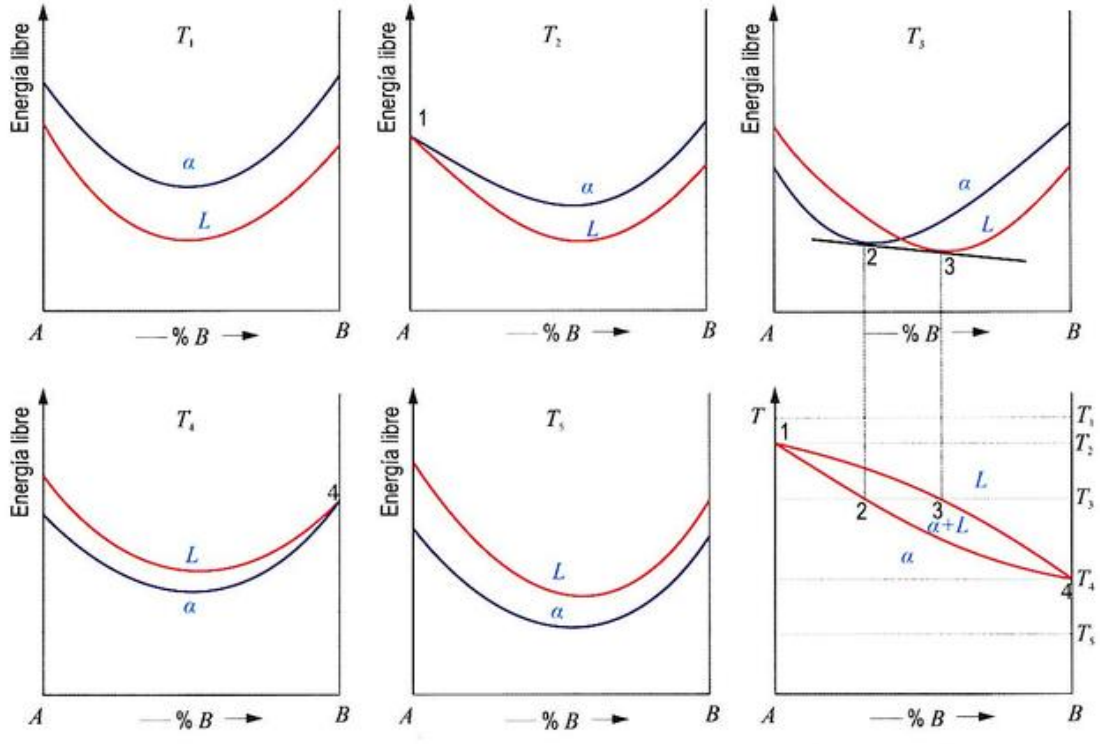


Figura 11.6. Trazado termodinámico de un diagrama de tipo I a partir de curvas Gx (x representa la fracción molar).

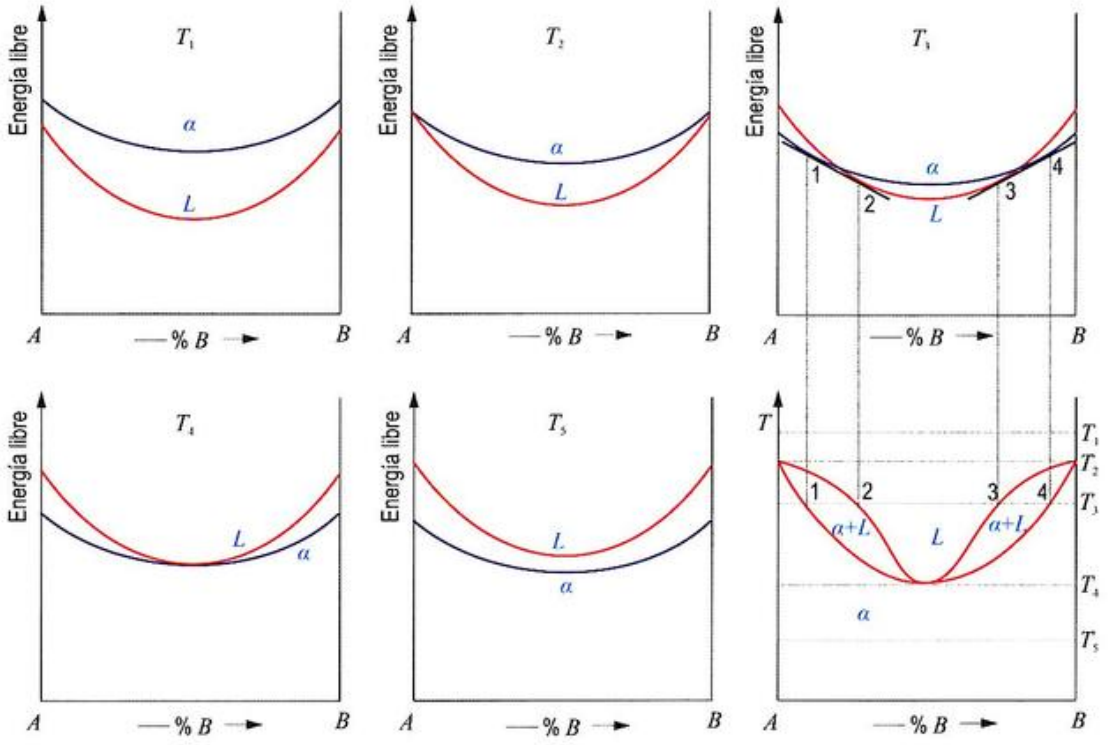


Figura 11.7. Trazado termodinámico de un diagrama de tipo I que incluye un punto de fusión congruente (un mínimo en el caso representado).

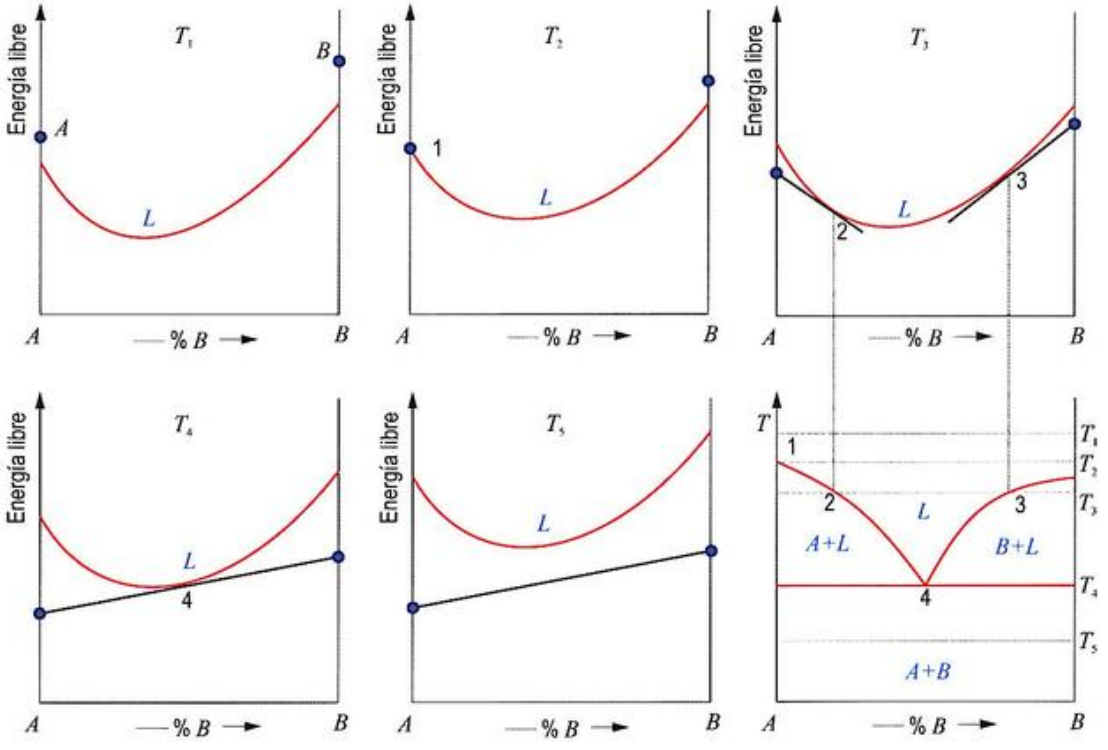


Figura 11.8. Trazado termodinámico de un diagrama de tipo II a partir de curvas *Gx*.

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Universidad de Sevilla

B). Dado que las fases sólidas son los componentes puros, las curvas correspondientes se transformarán en puntos situados en las verticales de *A* y *B* puro. Desde estos puntos, habrán de trazarse las tangentes a la línea de energía libre de la fase líquida para representar las distintas situaciones del diagrama de fases. En general, mientras que la curva del líquido presente menor energía que el resto para todo el rango de composiciones, como ocurre a la temperatura T_1, esta será la fase estable. Habrá de considerarse también que, si el mínimo de la curva presenta mayor energía libre que la tangente común a otras dos curvas, la primera no será una fase estable a esa temperatura, como ocurre, por ejemplo, a la temperatura T_5, en la que la fase líquida no se encuentra presente. Además, si la tangente común a dos fases queda por encima de la curva de una tercera fase, como ocurre a la temperatura T_3 para la tangente común a las fases *A* y *B*, entonces, habrá que construir dos tangentes comunes: una para la pareja *A* y *L*, y otra para la pareja *L* y *B*. Por último, la coexistencia en equilibrio de tres fases significará que la tangente común a dos fases también lo es a la tercera, como ocurre a la temperatura T_4.

Las construcciones equivalentes para un diagrama de tipo III y otro de tipo IV se muestran en las Figuras 11.9 y 11.10, respectivamente. En este caso, al ser las fases sólidas soluciones sólidas, sus representaciones de energía libre son líneas y no puntos, si bien el modo de operar es el mismo que el indicado para los diagramas tipo II.

En el Ejercicio resuelto 11.2, se plantea la construcción de un diagrama bastante más complejo. Aunque la dificultad es mayor, queda patente que el método de la tangente común sigue siendo perfectamente eficiente.

La sencillez del procedimiento descrito no debe llevar a confusión, porque tras él se esconden profundas implicaciones que se revelan como sutiles restricciones en la forma de los diagramas. Así, un análisis detenido permitiría concluir que las líneas que delimitan regiones monofásicas y bifásicas de un diagrama, cuando se interceptan, han de hacerlo formando un ángulo siempre menor de 180°. Esto es así porque la extrapolación de estas líneas que se interceptan siempre cae dentro de regiones bifásicas y nunca monofásicas.

Para fijar ideas, consideremos un diagrama del tipo III (Figura 11.11). A una temperatura algo superior a la temperatura eutéctica, la curva de energía libre correspondiente a la fase líquida tiene su mínimo por debajo de la tangente común a las curvas de las fases α y β. De acuerdo con el método de la tangente común, las composiciones de α y β y, por lo tanto, las líneas que delimitan las regiones de estas fases vendrán indicadas por los puntos ① y ②. Pero, si, a dicha temperatura, la fase líquida no estuviese presente (lo que equivale a decir que se extrapolan las líneas solvus S_1^* y S_2^*), entonces, las composiciones de α y β vendrían dadas por los puntos ③ y ④. Dado que ③ está a la derecha de ① y ④ está a la izquierda de ②, se desprende que las extrapolaciones de

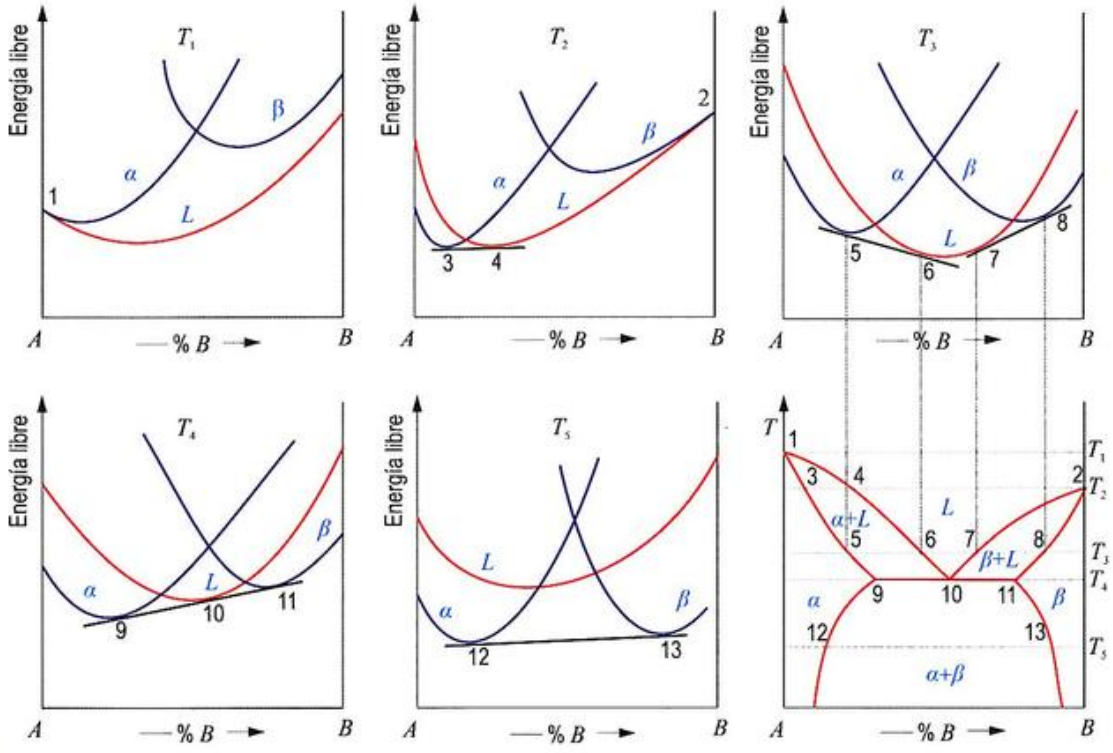


Figura 11.9. Trazado termodinámico de un diagrama de tipo III a partir de curvas *Gx*.

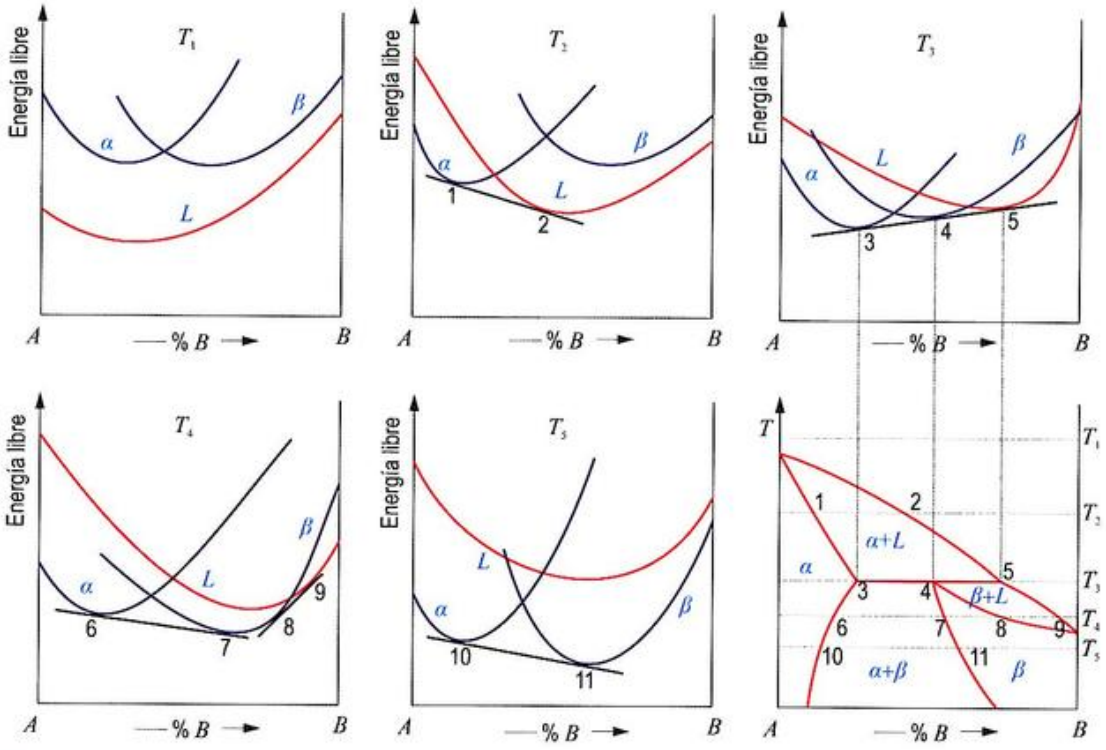
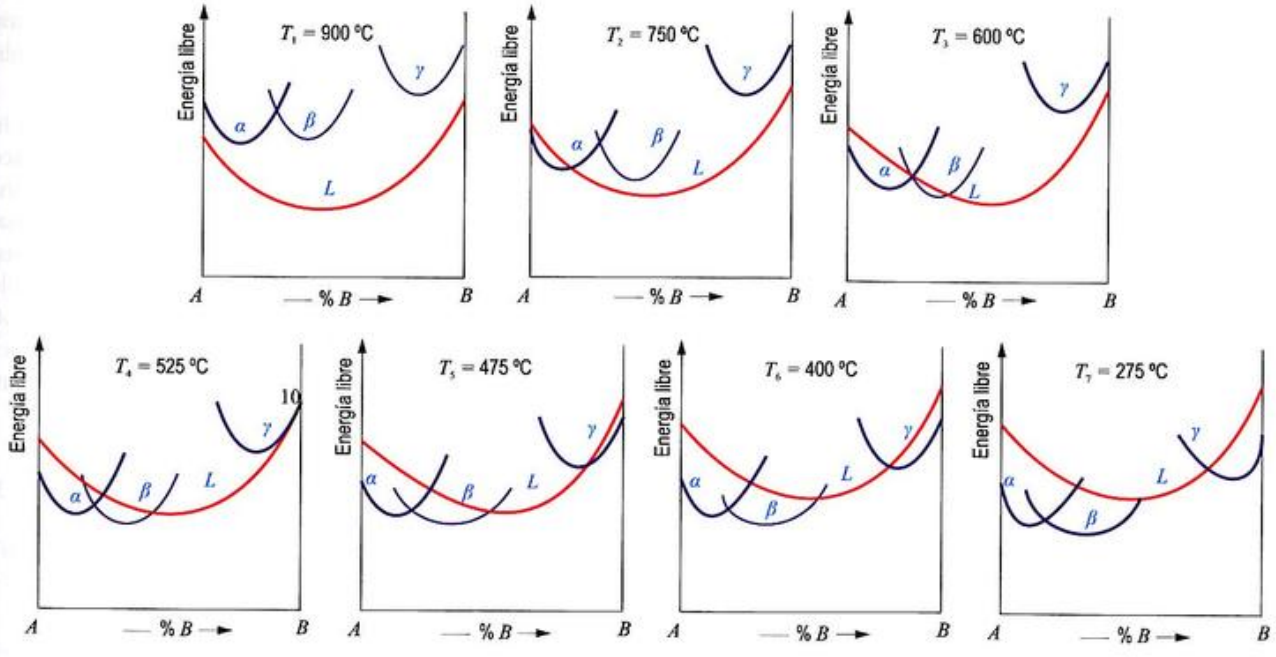


Figura 11.10. Trazado termodinámico de un diagrama de tipo IV a partir de curvas *Gx*.

Ejercicio resuelto 11.2

Dadas las siguientes curvas de energía libre a distintas temperaturas en un sistema hipotético *A-B*, determine la forma que tendría el correspondiente diagrama de equilibrio.



© Ediciones Paraninfo

las curvas solvus S_1^* y S_2^* deberán situarse a la derecha de la S_1 y a la izquierda de S_2, respectivamente; esto es, en el interior de las regiones bifásicas $(L + \alpha)$ y $(L + \beta)$, respectivamente.

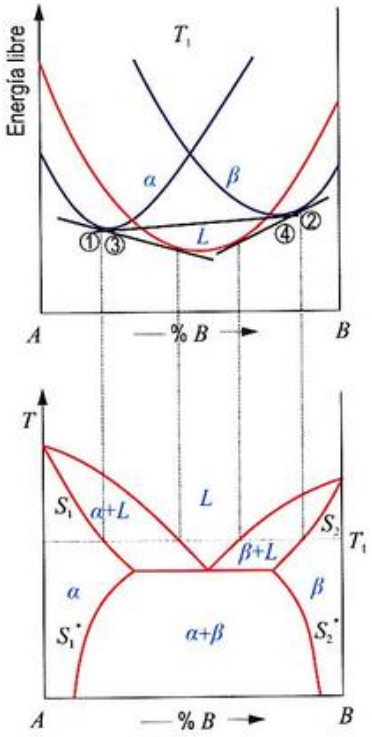


Figura 11.11. Restricción del ángulo que pueden formar dos líneas de un diagrama que se interceptan.

De forma similar, considerando las curvas de energía libre por debajo de T_E, se puede demostrar que las extrapolaciones de las líneas sólidus S_1 y S_2 caen dentro de la región bifásica $(\alpha + \beta)$.

La regla, además, no es solo válida para el caso estudiado, sino que es aplicable para cualesquiera líneas fronterizas del diagrama que se crucen. Así las cosas, el diagrama de la Figura 11.12 es del todo imposible.

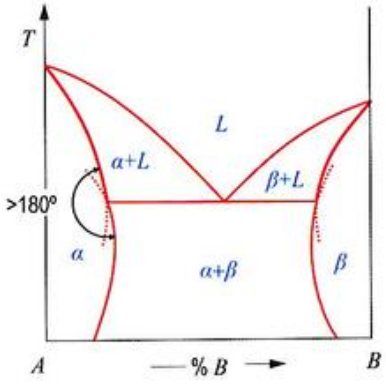


Figura 11.12. Diagrama binario imposible: las curvas sólidus se interceptan con las solvus y forman ángulos mayores de 180°.

11.3.2. Fundamento teórico del método de la tangente común

Constatada la solvencia del método, la pregunta que ahora debemos hacernos es la siguiente: ¿en qué se sustenta esta técnica de la tangente común? Considérense los componentes puros A y B, cuyas energías libres molares son g_A y g_B, respectivamente. Si los componentes están inicialmente en forma de polvo de partículas gruesas, entonces la energía libre molar promedio de una mezcla de tales polvos podría expresarse a través de una sencilla media ponderada de sus energías libres molares individuales, g_A y g_B, esto es:

$$g_{(mezcla)} = x_A g_A + x_B g_B \tag{11.1}$$

siendo x_A y x_B las fracciones molares de los componentes A y B (obviamente, $x_A + x_B = 1$).

Podemos definir ahora una nueva magnitud, que llamaremos **energía libre molar parcial** de los átomos de la especie X (A o B) en la mezcla, y la designaremos por $g_{X(mezcla)}$, como:

$$g_{X(mezcla)} = \frac{\partial}{\partial x_X} g_{(mezcla)} \tag{11.2}$$

El porqué de esta definición se entiende fácilmente al comprobar que $g_{A(mezcla)} = g_A$ y $g_{B(mezcla)} = g_B$. ¿Sucederá lo mismo para una solución? Una solución es una mezcla fina —a nivel atómico— de los dos componentes; esta íntima interacción produce alteraciones energéticas que se reflejan en un término adicional en el lado derecho de la Expresión (11.1), como se verá después. Aun así, mantendremos la definición dada en la Expresión (11.2) y la supondremos también aplicable al caso de soluciones y compuestos.

La nueva magnitud que hemos introducido, la *energía libre molar parcial*, es también denominada **potencial químico** y, normalmente, se denota por la letra μ [2]. Se trata de una magnitud de gran importancia porque resulta extraordinariamente útil para describir la situación de equilibrio de los sistemas materiales. En efecto, para que dos fases, por ejemplo α y β, que contienen un mismo componente, por ejemplo A, puedan estar en equilibrio, ha de cumplirse, como establece la Química, que las energías libres molares parciales del componente A en ambas fases han de ser iguales, esto es, que:

$$g_{A(\alpha)} = g_{A(\beta)} \tag{11.3}$$

[2] Aquí, no obstante, se empleará la notación g para enfatizar el hecho de que se trata de una energía libre.

es decir:

$$\frac{\partial g_{(\alpha)}}{\partial x_A} = \frac{\partial g_{(\beta)}}{\partial x_A} \qquad (11.4)$$

Dado que las derivadas están relacionadas con las pendientes de sus rectas tangentes, desde el punto de vista geométrico, la Expresión (11.4) equivale a que *dos fases α y β estarán en equilibrio cuando sus composiciones coincidan con las coordenadas de los puntos de tangencia de la tangente común a las curvas de energía libre molar de las dos fases*, tal como se muestra en todas las figuras del Apartado 11.3.1. (En la Nota 11.2, puede encontrar un algoritmo para la búsqueda de los puntos de tangencia de la tangente común a dos curvas dadas).

Como se desprende de lo visto hasta aquí, el punto de partida para la simulación de los diagramas es, por tanto, conocer: primero, las fases presentes, y segundo, el comportamiento exacto de sus energías libres frente a la temperatura y a la composición (vea la Nota 11.3 para lo referente a la temperatura). Vamos a analizar ahora, con cierto detalle, el modelado de las curvas de energía libre de soluciones y compuestos.

11.3.3. Modelado de soluciones y compuestos

Un agregado de polvos que obedece a la Expresión (11.1), se denomina **mezcla heterogénea** (aunque se designará abreviadamente como **mezcla**). La energía libre de esta mezcla es simplemente una media ponderada de la de sus componentes (Figura 11.13).

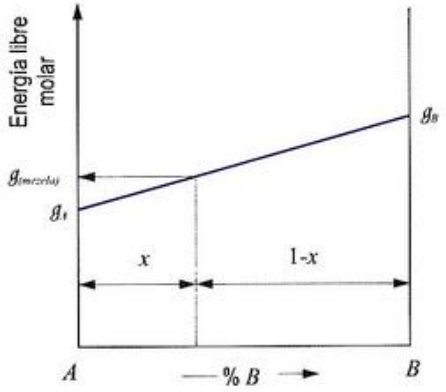


Figura 11.13. Energía libre de una mezcla heterogénea (mezcla), calculada como media ponderada de la de sus componentes.

Es importante analizar qué presupone la Expresión (11.1). Si esta ecuación es válida, sucede que el proceso de mezcla no añade entalpía al sistema, dicho de otro modo, que las partículas de polvo son tan grandes que los átomos de A no sienten la presencia de los átomos de B, y viceversa. Además, si dicha ecuación es válida, ello quiere decir que, aun cuando el proceso de mezcla aumente el desorden, el aumento de entropía no es muy grande.

A diferencia de la mezcla heterogénea, una **mezcla homogénea** o **solución** es una mezcla íntima de átomos o moléculas. Existirá, en general, una variación de entalpía asociada con la alteración de los enlaces atómicos. Pero, incluso en los casos en los que no exista una variación significativa de la entalpía, lo que siempre se producirá es un incremento de la entropía (denominada **entropía de mezcla** o **configuracional**), que se traduce en una reducción en la energía libre del sistema. La energía de la solución es, por lo tanto, siempre menor que la de la mezcla heterogénea. La diferencia de energía libre entre estos dos estados es la denominada **energía libre de mezcla**, Δg_M (de valor negativo), que constituye el término esencial en todos los modelos termodinámicos de soluciones. Matemáticamente:

$$g_{(solución)} = (1-x)g_A^f + xg_B^f + \Delta g_M \qquad (11.5)$$

Además del término adicional Δg_M, respecto a la Expresión (11.1), se ha añadido el superíndice f a las energías libres molares de A y de B. Esto es necesario puesto que, aun cuando los dos componentes formen una solución sólida, ambos no tienen por qué seguir el mismo patrón cristalino. Con g_X^f nos referimos a la energía libre molar del componente X puro con el patrón cristalino propio de la fase f.

La Figura 11.14 ilustra el concepto de solución y lo compara con el de mezcla heterogénea.

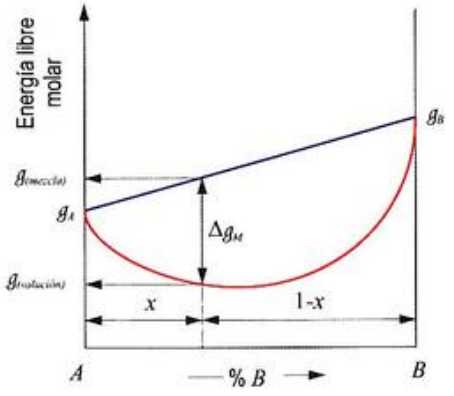


Figura 11.14. La energía libre de una solución (línea roja) es siempre menor que la de la mezcla heterogénea (línea azul) debido, al menos, a la entropía de mezcla.

Pero ¿qué sabemos del término Δg_M? Existen diferentes aproximaciones que se describirán a continuación, de menor a mayor complejidad.

© Ediciones Paraninfo

Solución ideal

Es aquella en la que, en situación de equilibrio, todos sus átomos están distribuidos aleatoriamente. En tal situación, el intercambio de dos átomos en el interior de la solución no altera la energía potencial del sistema. Así pues, la entalpía de mezcla de una solución ideal es, por definición, nula, pero no la *entropía molar de mezcla*, Δs_M. Esta entropía puede obtenerse usando la **ecuación de Boltzmann** $S = k_B \ln(\omega)$, donde ω es el número de posibles configuraciones. Un cálculo que se omite (la demostración puede verse en la Nota 11.4) conduce a que:

$$\Delta s_M = -R\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\right] \qquad (11.6)$$

siendo R la constante de los gases. (El signo menos no debe llevar a confusión: $\Delta s_M > 0$, es decir, la entropía crece con el proceso de mezcla). Así pues, suponiendo que, en el proceso, no se produce variación alguna de entalpía, la **energía libre molar de mezcla** se calculará como:

$$\Delta g_M = 0 - T\Delta s_M = RT\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\right] \qquad (11.7)$$

La Figura 11.15 muestra cómo varían la entropía de mezcla y la energía libre de mezcla con la concentración. Δg_M tiene un mínimo para la composición equiatómica porque es cuando la entropía de mezcla tiene un máximo. Las curvas son simétricas respecto a la vertical $x = 0.5$ y su forma cualitativa no cambia con la temperatura. De ello se deduce que, a 0 K, $\Delta g_M = 0$, por lo que, a dicha temperatura, no existirá diferencia alguna entre una mezcla heterogénea y una solución ideal.

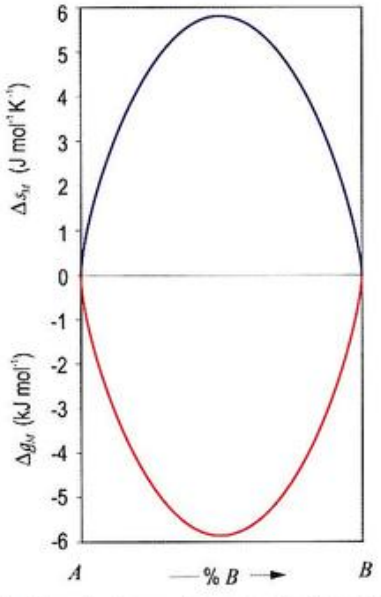


Figura 11.15. Entropía de mezcla y energía libre de mezcla como función de la concentración en una solución ideal binaria, en la que los átomos están distribuidos aleatoriamente. La energía libre está calculada para una temperatura de 1 000 K.

Ejercicio resuelto 11.3

Partiendo del modelo de solución ideal, demuestre que las fracciones molares del componente i en las fases f y f', que están en equilibrio a la temperatura T, cumplen la siguiente expresión:

$$\frac{x_i^{f'}}{x_i^{f}} = \exp\left(-\frac{\Delta h_i - T\Delta s_i}{RT}\right)$$

donde Δh_i y Δs_i son las diferencias de entalpías y entropías para 1 mol de átomos de la especie i, en las condiciones de la fase f y de la fase f'. (La ecuación dada constituye el punto de partida para el trazado de diagramas elementales que se expuso en la Adenda del Capítulo 10). Suponga que tanto f como f' pueden considerarse soluciones ideales.

Soluciones regulares

Aunque el modelo de solución ideal es un caso límite que rara vez se encuentra en la Naturaleza, resulta útil porque sirve de referencia. Una situación más frecuente es la descrita por el concepto de **solución regular**; *que modela a aquellas mezclas que poseen una entropía de mezcla ideal, pero tienen una entalpía de mezcla no nula*. Una solución regular, aunque no es ideal, todavía posee una distribución aleatoria de sus átomos constituyentes. La entalpía de mezcla no nula proviene de la variación de energía que introducen los nuevos tipos de enlaces creados durante la formación de la solución (a diferencia de la solución ideal donde el intercambio de dos átomos cualesquiera no alteraba la energía potencial del sistema).

En el modelo de solución regular, esta entalpía se estima a partir de las interacciones entre parejas de átomos. Mediante un cálculo que se omite (puede encontrar una deducción completa en la Nota 11.5), la *entalpía molar de mezcla* se expresa como:

$$\Delta h_M(x) \approx \left(zN_A\Delta\varepsilon\right)(1-x)x \qquad (11.8)$$

donde Z representa la valencia, N_A, el número de Avogadro y

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB} \qquad (11.9)$$

siendo $2\varepsilon_{XY}$ la *energía de enlace* entre los átomos X e Y. El producto $(zN_A\Delta\varepsilon)$, que designaremos por Ω, es denominado *parámetro de la solución regular*. Aunque, *a priori*, en dicho parámetro, no se ha explicitado dependencia alguna con T o x, en la práctica, resulta ser dependiente de la temperatura y de la composición. Su signo vendrá determinado por el signo de $\Delta\varepsilon$. Un $\Delta\varepsilon$ positivo indica que, en la solución, existirá cierta tendencia al agrupamiento de átomos similares, mientras que un valor negativo delatará la tendencia al agrupamiento entre átomos dispares.

Con todo, la energía libre de mezcla para una solución regular se expresará como:

$$\Delta g_M(x,T) = \Delta h_M(x) + RT\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\right] \tag{11.10}$$

La contribución debida al término entálpico puede ser despreciada a muy altas temperaturas ($\Delta h_M \geq 0$) dado que los átomos llegan a mezclarse aleatoriamente por agitación térmica, así que la curva de energía libre tiene un único mínimo, tal como ocurría en las soluciones ideales. Sin embargo, a medida que la temperatura se reduce, el término de entalpía va haciéndose más significativo; como consecuencia, y en el caso en el que $\Delta h_M > 0$ (Figura 11.16a), aparecen dos mínimos en la curva de Δg_M cerca de los extremos del eje de composiciones. Esto es así porque los átomos «prefieren» verse rodeados por vecinos del mismo tipo. Por otro lado, existe un máximo para la composición equiatómica porque para esa composición existe el mayor número de enlaces entre átomos diferentes (lo que constituye el caso completamente opuesto).

En la Figura 11.16b, se representa el caso en el que $\Delta h_M < 0$. Tal como sucedía con la solución ideal, la forma de la curva apenas cambia con la temperatura, pero, a diferencia de aquella, ahora existirá una energía libre de mezcla incluso a 0 K, aun cuando el término entrópico deje de contribuir.

Ejercicio resuelto 11.4

Partiendo del modelo de solución regular, demuestre que la solubilidad del componente *B* (con fracción molar *x*) en una determinada solución en equilibrio a la temperatura *T* viene dada por:

$$\frac{x}{1-x} = \exp\left(\frac{\Omega(2x-1)}{RT}\right)$$

siendo Ω una constante con dimensiones de energía que se ha denominado *parámetro de solución regular*. (Esta es la Expresión (3.5) que se adelantó en el Capítulo 3).

Soluciones no regulares

La energía libre de mezcla para una solución no regular también se expresará partiendo de la Expresión (11.7), pero sumándole un término adicional (función, al menos, de la composición, pero normalmente también de la temperatura) denominado **energía libre molar excedente**, Δg_E, que cuantifica su desviación de la situación ideal:

$$\Delta g_M(x,T) = \Delta g_E(x,T) + RT\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\right] \tag{11.11}$$

con $\Delta g_E(x,T) = \Delta h_E(x) - T\Delta s_E(x)$. Como se ve, tanto Δh_E como Δs_E, se han supuesto dependientes de x, pero no de T. El término Δh_E introduce una entalpía de mezcla dependiente de x, tal como ya sucedía con las soluciones sólidas regulares, aunque no necesariamente con su misma dependencia. Por otro lado, Δs_E introduce una contribución a la entropía no contemplada por el modelo de solución regular.

La *energía libre excedente* para una solución binaria con componentes *A* y *B* suele expresarse como un polinomio de grado *N*, con coeficientes c_i:

$$\Delta g_E = x_A x_B \sum_{i=0}^{N} c_i\,(x_A - x_B)^i \tag{11.12}$$

lo que, teniendo en cuenta que $x_B = x$ y $x_A = (1-x)$, equivale a:

$$\Delta g_E(x) = (1-x)x\sum_{i=0}^{N} c_i\,(1-2x)^i \tag{11.13}$$

desarrollo polinomial que se denomina *de Redlich-Kister*.

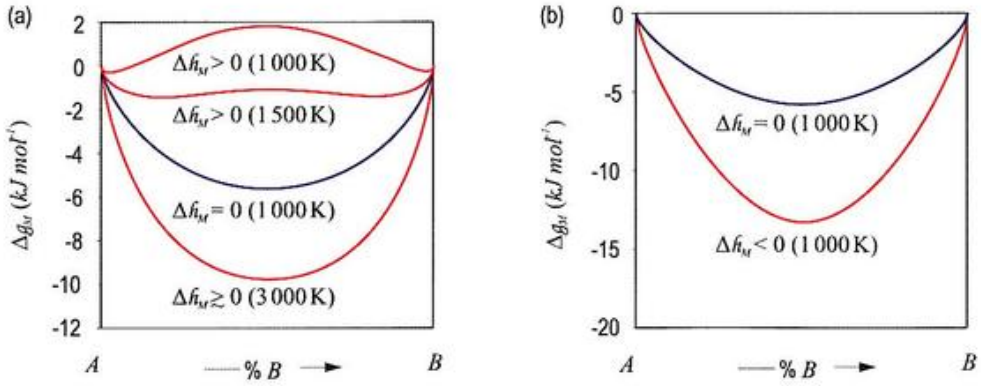


Figura 11.16. Energía de mezcla como función de la composición y de la temperatura en una solución binaria donde: (a) existe cierta tendencia para la agrupación de átomos semejantes y (b) existe cierta preferencia por rodearse de átomos distintos. La curva de energía libre para la solución ideal ($\Delta h_M = 0$) se incluye como referencia.

© Ediciones Paraninfo

Para $i = 0$, se obtiene un término, $c_0(1-x)x$, que ya aparecía en las soluciones regulares. El coeficiente c_0 describe la interacción entre los componentes A y B. Si los demás c_i son nulos, entonces la Expresión (11.13) se reduce al *modelo de solución regular*, Expresión (11.8), con c_0 como *parámetro de la solución*. Así pues, los términos adicionales ($i > 0$) introducen dependencias con la composición no contempladas por el modelo de solución regular.

La ventaja de una expresión como la (11.12) es su fácil extensión a cualquier número de componentes. Así, por ejemplo, en primera aproximación, la energía libre excedente de una solución ternaria puede ser representada simplemente por una combinación de términos binarios:

$$\begin{aligned}\Delta g_E^{ABC} = {} & x_A x_B \sum_{i=0}^{N} c_i^{AB}(x_A - x_B)^i + \\ & + x_B x_C \sum_{i=0}^{N} c_i^{BC}(x_B - x_C)^i + \\ & + x_C x_A \sum_{i=0}^{N} c_i^{CA}(x_C - x_A)^i\end{aligned} \tag{11.14}$$

Nótese que la Expresión (11.14) se reduce a la del caso binario, Expresión (11.12), cuando uno de los componentes se supone idéntico a otro, por ejemplo, $B \equiv C$.

Además, pueden existir interacciones ternarias, en cuyo caso, se añadirá un término $x_A x_B x_C c_0^{ABC}$ en la energía libre excedente. Si aun así la descripción no es todavía correcta, se recurrirá a una serie como la siguiente:

$$\begin{aligned}x_A x_B x_C \Big[& c_0^{ABC} + \tfrac{1}{3}(1 + 2x_A - x_B - x_C)c_1^{ABC} \\ & + \tfrac{1}{3}(1 + 2x_B - x_C - x_A)c_1^{BCA} \\ & + \tfrac{1}{3}(1 + 2x_C - x_A - x_B)c_1^{CAB} \Big]\end{aligned} \tag{11.15}$$

que se reduce a una formulación binaria cuando solo existen dos componentes.

Como, a menudo, para sistemas de tres o más componentes no se dispone de los datos termodinámicos necesarios para deducir los coeficientes, estas interacciones ternarias son fijadas a cero. La Tabla 11.1 resume los diferentes modelos tratados.

Ejercicio resuelto 11.5

Para la solución estable a mayor temperatura del sistema Al-Ca, se ha encontrado que los valores de entalpía y entropía molares excedentes vienen dados por:

$$\Delta h_E = x(1-x)[-90\,010 - 62\,010(1-2x) + 4\,073(1-2x)^2 + 44\,070(1-2x)^3] \text{ J/mol}$$

$$\Delta s_E = x(1-x)[-39.93 - 32.02(1-2x) + 14.47(1-2x)^2 + 21.04(1-2x)^3] \text{ J/(K·mol)}$$

siendo x la fracción molar de Ca.

a) A la temperatura de 1 000 K, represente la energía libre excedente como función de la composición. Compárela con la curva de la entalpía de mezcla de la solución regular a la que podría ser aproximada la solución descrita.

b) Compare los valores de la entropía configuracional y la excedente para la composición equimolar.

Compuestos

En un diagrama Tx, un compuesto se trata como una solución con una franja de composición infinitesimalmente estrecha, por lo que no hay nada más que añadir al respecto. (En un diagrama Gx, sin embargo, para una temperatura dada, un compuesto viene representado por un único punto, pues su composición no varía).

11.4. Una reflexión final

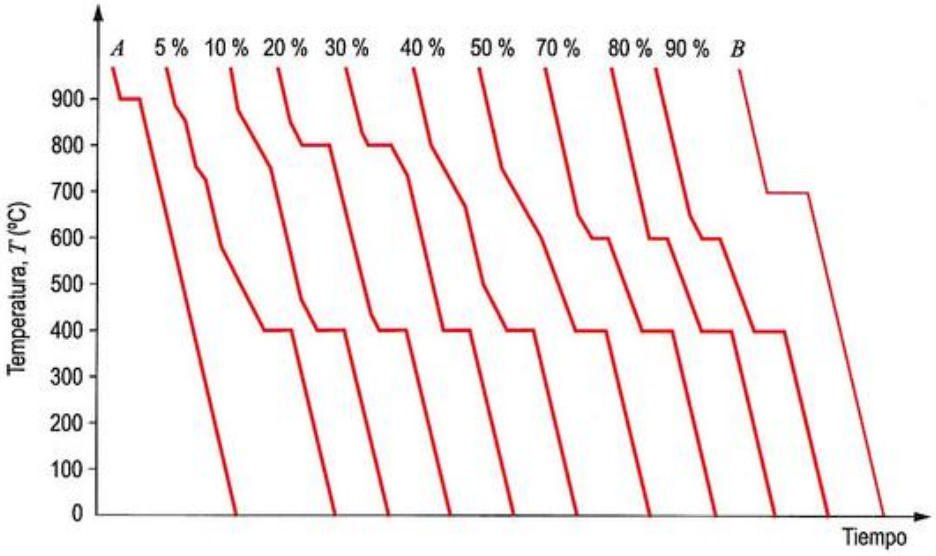
Hemos descrito en este capítulo los modos experimentales y teóricos que permiten trazar los diagramas de equilibrio. Realmente, no es imprescindible para un ingeniero ser capaz de efectuar dicho trazado, pero sí lo es, en cambio, conocer la maquinaria que está detrás de todo ello y más aún saber utilizar los diagramas ya trazados con aprovechamiento. Resulta imprescindible conocer con detalle los diagramas de equilibrio de los sistemas de mayor interés tecnológico, y a su presentación es a lo que nos dedicaremos en el siguiente capítulo, cerrando así el Bloque 2 de este libro.

Tabla 11.1. Resumen de las expresiones de entalpía y entropía de mezcla empleadas por los distintos modelos.

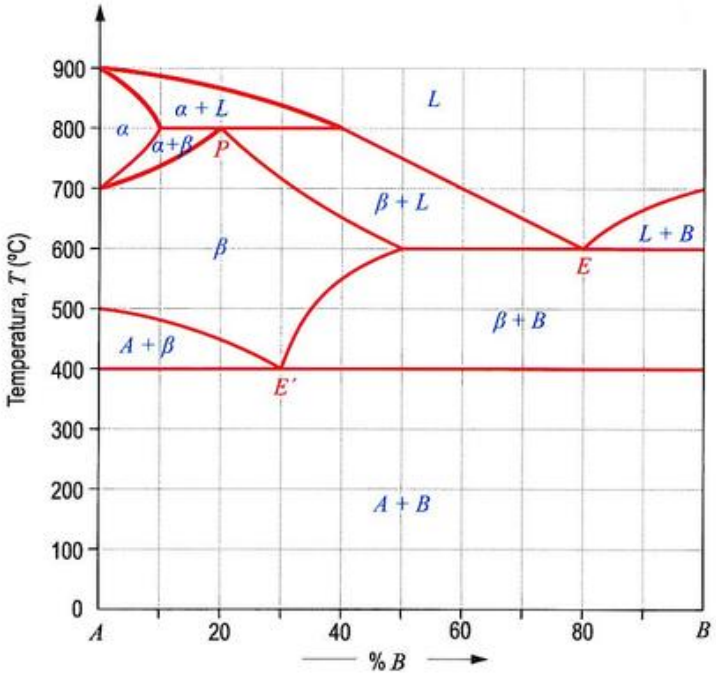
	Δh	Δs
Ideal	0	$-R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)]$
Regular	$\Omega(1-x)x$	$-R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)]$
No regular	$\Omega(1-x)x + \Delta h_E(x)$	$-R[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)] + \Delta s_E$

PROBLEMAS PROPUESTOS

11.1. Conocidas las curvas de enfriamiento de equilibrio para diferentes composiciones de un diagrama binario *A-B*, trace el correspondiente diagrama de equilibrio del sistema.



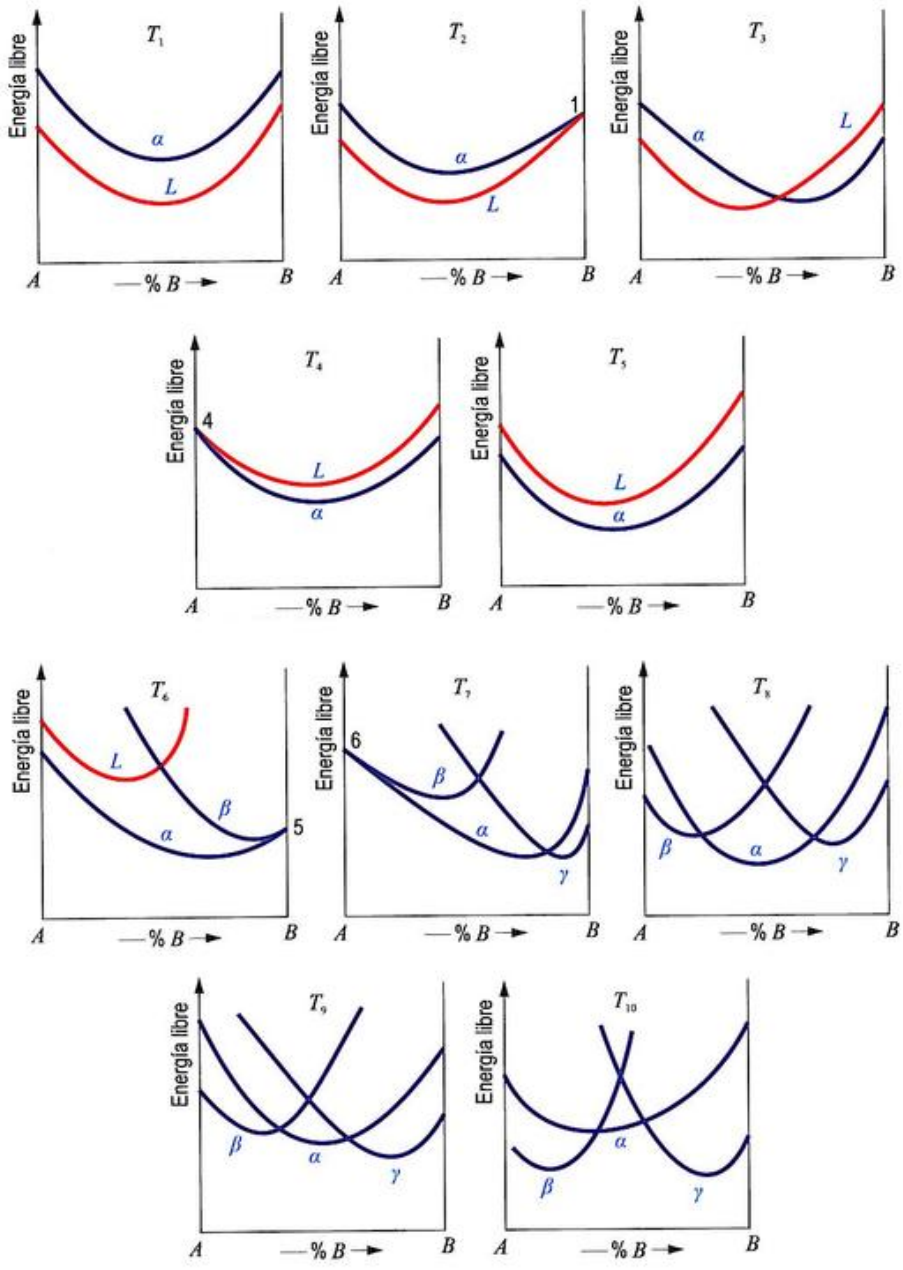
11.2. Dado el diagrama de equilibrio *A-B* adjunto, dibuje orientativamente las curvas *Gx* para las temperaturas siguientes: 1 000, 900, 800, 700, 600, 500, 400 y 300 °C.



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

11.3. Construya el diagrama de equilibrio de un hipotético sistema *A-B* al que corresponden las siguientes curvas de energía libre calculadas a diferentes temperaturas decrecientes ($T_1 > T_{10}$).



11.4. Determine el diagrama de equilibrio Nb-C empleando la versión demo del *software* Thermo-Calc (http://www.thermocalc.com) u otro programa similar.

11.5. Dibuje el diagrama de equilibrio Al-Fe, en porcentaje molar, empleando la versión demo del *software* Thermo-Calc (http://www.thermocalc.com) u otro programa similar.

PREGUNTAS TIPO TEST

11.1. Entre los siguientes métodos, uno de ellos no sirve para la determinación experimental de diagramas de equilibrio:
a) Materialografía.
b) Ultrasonidos.
c) Análisis térmico.
d) Difracción de rayos X.

11.2. En la determinación de un diagrama mediante curvas de enfriamiento, daría igual realizarlo enfriando o calentando muestras de diferentes composiciones.
a) Verdadero.
b) Falso.

11.3. En relación a las curvas de enfriamiento *T-t* correspondientes a la solidificación de un componente puro, el tramo correspondiente a la solidificación:
a) Aparece como un tramo de pendiente muy inclinada.
b) Aparece como una meseta.
c) Aparece como un tramo de pendiente poco inclinada.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

11.4. En el tramo de la curva *T-t* correspondiente al enfriamiento en una región bifásica:
a) Aparece un tramo de mayor pendiente que en el caso de enfriamiento de un líquido.
b) Aparece una meseta.
c) Aparece un tramo de menor pendiente que en el caso de enfriamiento de un líquido.

11.5. En los tramos de la curva *T-t* correspondiente al enfriamiento de una aleación hipoeutéctica que presenta un diagrama con insolubilidad total en estado sólido, y de mayor a menor *T*, aparecería:
a) Un tramo con una cierta pendiente, seguido de una meseta y un tramo con menor pendiente que el primero.
b) Un tramo con una cierta pendiente, seguido de dos mesetas.
c) Un tramo con una cierta pendiente, seguido de un tramo con menor pendiente y de una meseta.

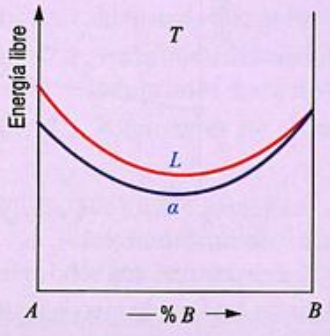
11.6. El termograma resultante de un DSC representa:
a) Diferencia de potencia calorífica aplicada a muestra y referencia, frente al tiempo.
b) Diferencia de potencia calorífica aplicada a muestra y referencia, frente a la temperatura.
c) Diferencia de temperatura entre muestra y referencia, frente al tiempo.

11.7. La técnica de DSC puede determinar, entre otras, temperaturas de transformación vítrea, de cristalización o de fusión.
a) Verdadero.
b) Falso.

11.8. La técnica de DSC solo tiene sentido emplearla con materiales cristalinos.
a) Verdadero.
b) Falso.

11.9. Es siempre posible realizar el estudio materialográfico de un sistema mediante enfriamientos bruscos.
a) Verdadero.
b) Falso.

11.10. Las curvas mostradas indican que, a la temperatura *T*:

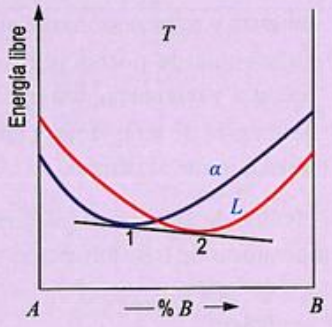


a) La fase presente es sólida para cualquier composición y *T* es, además, la temperatura de fusión de *B*.
b) La fase presente es líquida para cualquier composición, menos para el 100 % *B* en la que es sólida.
c) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

© Ediciones Paraninfo

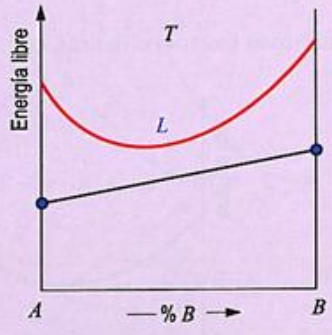
PREGUNTAS TIPO TEST

11.11. Las curvas mostradas indican que, a la temperatura T:



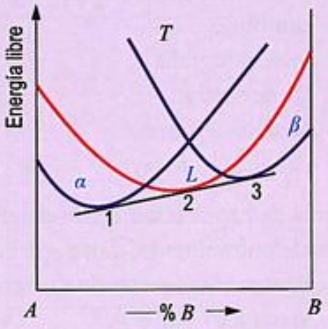
a) Existe α para % B < punto 1, y L para % B > punto 1.
b) Existe L para % B < punto 1, y α para % B > punto 2.
c) Existe α para % B < punto 1, L para % B > punto 2 y $\alpha + L$ para punto 2 < % B < punto 2.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

11.12. Dada la siguiente representación de la energía libre a la temperatura T_5, puede deducirse que:



a) Existe una solución sólida mezcla de A y B.
b) Existe un líquido mezcla de A y B.
c) Existen dos componentes inmiscibles A y B.
d) Ninguna de las anteriores.

11.13. Las curvas mostradas indican que, a la temperatura T:



a) Se produce una transformación de precipitación.
b) Se produce una transformación eutéctica.
c) Se produce una transformación eutectoide.

11.14. Las líneas que delimitan regiones monofásicas y bifásicas de un diagrama, cuando se interceptan, han de formar un ángulo < 180º.
a) Verdadero.
b) Falso.

11.15. El principio básico para el cálculo teórico de diagramas es:
a) El principio de la recta tangente común.
b) La regla de las impedancias de Gibbs.
c) El principio de Arrhenius.

11.16. La ecuación $\partial g_{(\alpha)} / \partial x_A = \partial g_{(\beta)} / \partial x_A$ indica que dos fases α y β estarán en equilibrio cuando sus composiciones coincidan con las coordenadas de los puntos de tangencia de la tangente común a las curvas de energía libre molar de las dos fases.
a) Verdadero.
b) Falso.

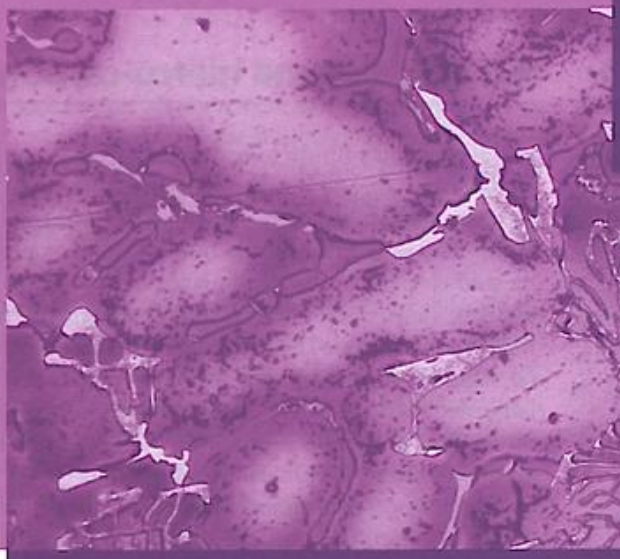
11.17. En relación a las energías libres de mezcla:
a) Para una solución ideal es $\Delta g_M(x,T) = \Delta g_M(x) + RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)]$.
b) Para una solución regular es $\Delta g_M = RT[(1-x) \cdot \ln(1-x) + x\ln(x)]$.
c) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

Solución de las preguntas tipo test

11.1. (b); **11.2.** (b); **11.3.** (b); **11.4.** (c); **11.5.** (c); **11.6.** (b); **11.7.** (a); **11.8.** (b); **11.9.** (b); **11.10.** (a); **11.11.** (c); **11.12.** (c); **11.13.** (b); **11.14.** (a); **11.15.** (a); **11.16.** (b); **11.17.** (c).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 12



Diagramas de equilibrio de interés tecnológico

CONTENIDO

12.1. Introducción
12.2. El sistema hierro-carbono
12.3. Principales sistemas del aluminio
12.4. Los sistemas Cu-Sn y Cu-Zn
12.5. El sistema SiO_2-Al_2O_3
12.6. Circonas y sialones
12.7. El sistema Ga-As
12.8. Diagramas de sistemas moleculares
12.9. Diagramas de sistemas poliméricos

RECURSOS DIGITALES

Nota 12.1. El acero, un nuevo material
Nota 12.2. Tratamientos térmicos especiales para aceros
Nota 12.3. Aleaciones de aluminio

Adenda: Evolución histórica del diagrama de equilibrio de los aceros

© Ediciones Paraninfo

12.1. Introducción

No podría darse por concluido el estudio de los diagramas de fases sin analizar con cierto detalle algunos diagramas de sistemas reales. A diferencia de los casos ya estudiados en el Capítulo 10, si algo suele caracterizar a la mayoría de los sistemas reales, aun restringiéndonos a casos binarios, es su complejidad. No obstante, abordarlos es una cuestión insoslayable.

Obviamente, solo se estudiarán una pequeña muestra de los sistemas reales con interés tecnológico porque la lista es enorme. Y, en esa lista, desde luego, no podía faltar el sistema hierro-carbono, base de la aleación metálica con más repercusión en nuestra tecnología: el acero. Tampoco puede faltar el análisis de algunos sistemas de base aluminio, verdaderos competidores del acero en muchas aplicaciones. Más tradicionales, pero todavía con gran importancia, los sistemas de cobre-estaño (bronces) y cobre-cinc (latones) tampoco pueden escapar a nuestro estudio. Otros, como los sistemas de base titanio, desgraciadamente, han tenido que quedarse fuera.

Pero los materiales de interés no son únicamente los metálicos. En la familia de los cerámicos, es paso obligado la descripción del sistema sílice-alúmina, base de muchas cerámicas tradicionales, pero también la de otros sistemas de interés más reciente como son el sistema circona-sílice, los sialones y el galio-arsénico.

Y, aunque no con la misma utilidad que para los sistemas metálicos y cerámicos, los diagramas de fases también se aplican a los materiales moleculares y poliméricos, de los que se verán algunos sistemas representativos.

Pero, antes de embarcarse en este estudio, conviene hacer una observación: los sistemas que van a describirse son sistemas reales y, por tanto, muchas de las evoluciones microestructurales que se analizarán persiguen un fin, un objetivo, que normalmente consiste en la mejora de una determinada propiedad del material (o de varias simultáneamente). Por ello, y aunque podría haberse eludido, en nuestro discurso haremos referencia a muchas propiedades de los materiales, principalmente mecánicas, que aún no se han presentado. (El estudio de las propiedades no comenzará a abordarse hasta el capítulo siguiente). El significado de muchas de ellas es intuitivo, el de otras no lo es tanto, pero cuando ha podido definirse en pocas palabras, así se ha hecho. En otros casos, solo se mencionará su nombre, pero no se preocupe, entenderá su significado en los capítulos siguientes y entonces podrá volver a este si lo desea. En cualquier caso, los nombres de todas las propiedades mecánicas que vayan apareciendo se escribirán en cursiva.

Hecha esta observación, comencemos con el estudio del primero de los sistemas metálicos de interés: el sistema hierro-carbono.

12.2. El sistema hierro-carbono

Los **aceros** y las **fundiciones férreas** (o más comúnmente, *fundiciones*[1]), dos de los materiales metálicos más utilizados en la actualidad, son esencialmente aleaciones de hierro-carbono. Esta es la razón por la que el sistema hierro-carbono ha sido el más estudiado a lo largo de la historia de la Metalurgia. Tanto es así que el primer diagrama hierro-carbono fue ya publicado en 1897 por Roberts-Austen, pero el camino seguido hasta el trazado definitivo de sus líneas ha sido largo y tortuoso, y es que la determinación experimental de un diagrama, incluso con los medios actuales, no es una cuestión baladí y exenta de incertidumbres (véase la Adenda de este capítulo para conocer la lenta evolución histórica del diagrama hierro-carbono). El sistema hierro-carbono escondía, además, una sorpresa, una dificultad añadida, como se comprobará algo más adelante.

En su definición más simple, el **acero** *es una aleación de hierro y carbono con un contenido de este último inferior al 2.11 % en masa* (aunque, en la mayor parte de los aceros que se utilizan en la actualidad, el contenido de carbono se sitúa por debajo del 0.4 %)[2]. Las **fundiciones** son también aleaciones Fe-C, pero con un contenido de carbono superior al 2.11 %.

Ambos materiales, aceros y fundiciones, contienen frecuentemente, además del carbono, otros elementos de aleación que mejoran sus prestaciones. Así, por ejemplo, en cuanto a los aceros se refiere, el cromo mejora su comportamiento frente a la corrosión (este es el «secreto» de los aceros inoxidables); el níquel también mejora la resistencia a la corrosión, además de hacer lo propio con el *límite elástico*, la *ductilidad* y la *tenacidad*; el wolframio incrementa la *dureza* a elevadas temperaturas; el vanadio afina el grano mejorando la dureza, la *resistencia al impacto* y la *resistencia a fatiga*, etc.[3] En las fundiciones, por tratarse de un material de menor coste, los elementos de aleación no se emplean ni en la variedad ni en la cantidad en la que se utilizan en los aceros. Sin embargo, pueden contener Si, Ni, Cu, Cr, Mg y/o Mo, entre otros. A pesar de estas variadísimas composiciones, en este capítulo solo vamos a considerar el caso de aceros y fundiciones sin otro elemento de aleación que no sea el carbono.

El estudio de sistemas ternarios o, aún más, de sistemas multicomponentes es demasiado complejo para una primera aproximación. Además, la valiosa información que obtendremos a partir del estudio del diagrama binario será sufi-

[1] O, algunas veces, *hierro colado*, traducción directa de la expresión inglesa *cast iron*.

[2] Todos los porcentajes mencionados en este capítulo, salvo cuando se especifique lo contrario, están referidos a masa, que es la forma habitual de trabajo en la Ingeniería.

[3] No se preocupe por tantos conceptos nuevos; como se ha dicho en la Introducción, ahora solo se exponen a título informativo.

ciente para nuestros propósitos. Cabe indicar que los aceros sin otro elemento de aleación más que el carbono, o con contenidos minúsculos de elementos aleantes, tienen un importante interés tecnológico y son conocidos como **aceros al carbono** o **aceros no aleados**. Frente a ellos, los denominados **aceros aleados** contienen apreciables concentraciones de otros elementos.

La distinción entre aceros y fundiciones que se ha dado, basada en su contenido de carbono, puede parecer arbitraria y caprichosa. No lo es en absoluto; en breve, se conocerá de dónde procede la cifra del 2.11 % y se entenderá que el contenido de carbono de la aleación puede representar un aspecto crucial porque puede condicionar el modo en el que, microestructuralmente, aparece el carbono. En los aceros, el carbono se encuentra combinado con el hierro, ya sea formando soluciones sólidas o el compuesto Fe_3C (que se denomina **carburo de hierro** o **cementita**), mientras que, en las fundiciones, además de en los modos mencionados para los aceros, también puede aparecer en estado libre (en forma de grafito). Esta importantísima diferencia hace que el estudio microestructual de los aceros y fundiciones requiera el empleo no de un único sino de dos diagramas de fases (esta es la sorpresa a la que antes se aludía y que, sin duda, debió de suponer un auténtico quebradero de cabeza a los pioneros que abordaron la tarea del trazado del diagrama). Así, para estudiar las transformaciones que tienen lugar en los aceros y en cierto tipo de fundiciones denominadas **fundiciones blancas**, ha de emplearse el llamado **diagrama metaestable** o **diagrama Fe-Fe$_3$C**, mientras que el estudio del resto de las fundiciones requiere del uso tanto de este diagrama como también del denominado **diagrama estable** o **diagrama Fe-C**. Para facilitar la labor, se estudiará cada uno por separado.

12.2.1. El diagrama metaestable Fe-Fe$_3$C: aceros

La Figura 12.1 muestra el diagrama Fe-Fe$_3$C. Realmente, lo que se muestra es solo una porción del diagrama Fe-C: la zona rica en hierro, que se interrumpe en la composición del 6.69 % C. El diagrama Fe-Fe$_3$C se denomina *metaestable* porque en él se recoge una fase metaestable, es decir, una fase que, con el tiempo, tiende a evolucionar a otras verdaderamente estables. Concretamente, la fase metaestable que aparece es la *cementita* (Fe_3C): un compuesto estequiométrico con un porcentaje relativamente alto de carbono, concretamente del 6.69 % en masa, justo por donde se interrumpe el diagrama.

Como corresponde a los compuestos estequiométricos, para los cuales las cantidades relativas de los componentes son fijas, la cementita aparece representada en el diagrama de fases por una línea recta vertical. Si, además, el compues-

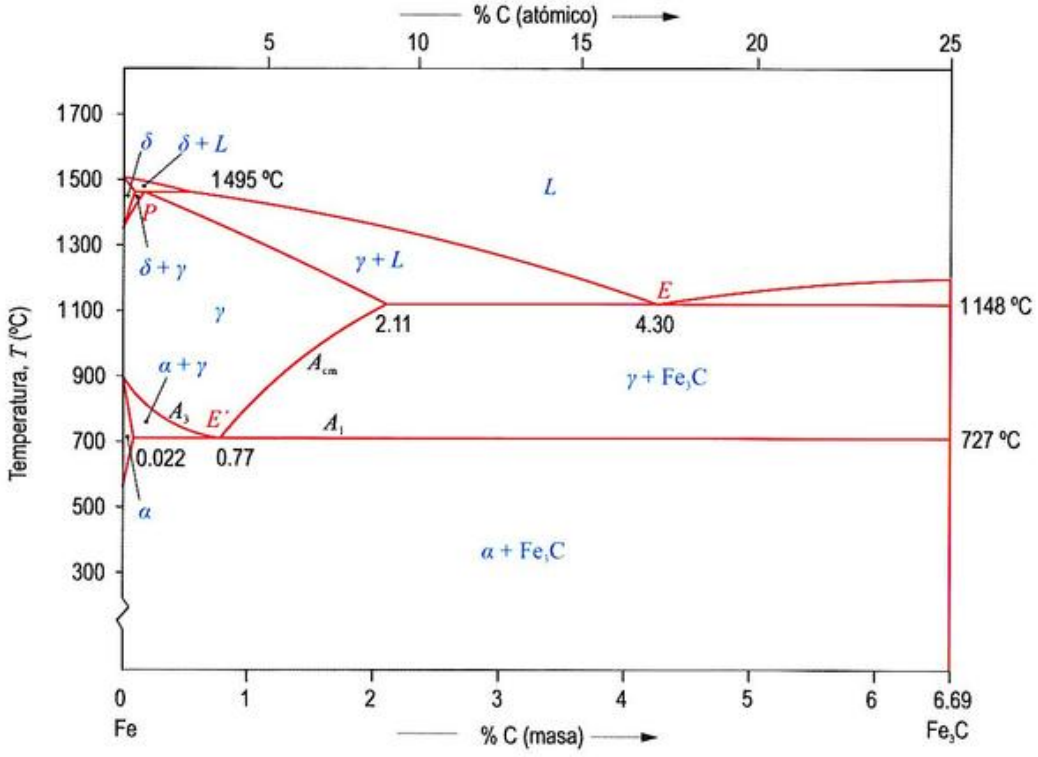


Figura 12.1. El diagrama metaestable Fe-Fe$_3$C. (El lado izquierdo del diagrama, donde aparece la fase α, se ha exagerado un poco para que puedan apreciarse mejor los detalles).

© Ediciones Paraninfo

to es de fusión congruente, como es el caso, entonces es posible dividir el diagrama por dicha línea, de tal modo que nos quedemos únicamente con una porción de este. Y eso es lo que se ha hecho. En el caso que nos ocupa, como los aceros tienen un porcentaje de carbono inferior al 2.11 %, en lugar de usar el diagrama metaestable completo, se trabaja con la porción que comprende desde el 0 hasta el 6.69 % de carbono. Obsérvese que aunque este diagrama se denomine Fe-Fe_3C, los componentes del sistema son el hierro y el carbono (no la cementita), por tanto, los porcentajes indicados en el eje X se refieren al contenido de carbono y no de Fe_3C. El eje de ordenadas de la izquierda es, por tanto, el que señala la evolución del Fe puro y el de la derecha es el correspondiente al Fe_3C. (Dicho así, todo parece una cuestión de mera conveniencia, y en el fondo lo es, pero hay que tener en cuenta, además, que existen dificultades poderosas que «impiden» conocer el otro lado del diagrama).

Ahora bien, ¿tiene algún sentido usar un diagrama en el que se recoge una fase que tiende a desaparecer para estudiar la microestructura de aceros con los que van a construirse piezas que se espera que duren mucho tiempo? La respuesta es afirmativa. La cementita, por ser metaestable, tiende a evolucionar hacia las fases estables ferrita (α) y carbono (en forma de grafito, $C_{(gr)}$), esto es:

$$Fe_3C \rightarrow \alpha + C_{(gr)} \qquad (12.1)$$

No obstante, pese a haber tendencia termodinámica para que se produzca esta descomposición, la cinética de la transformación es tremendamente lenta; tanto que, a efectos prácticos, puede tratarse a la cementita como si fuese una fase perfectamente estable. (La situación cambia notablemente a medida que aumenta la proporción de carbono; entonces, la cementita se vuelve cada vez más inestable en beneficio del grafito. Por eso, es difícil determinar el diagrama Fe-Fe_3C para contenidos altos de carbono).

Fases presentes en el diagrama Fe-Fe_3C

Tanto desde el punto de vista didáctico, como por el amplísimo uso que el acero tiene en la actualidad, es muy conveniente conocer sus características microestructurales más importantes. Para ello, es fundamental estudiar el diagrama Fe-Fe_3C con cierto detalle.

Las cuatro fases sólidas diferentes que aparecen en el diagrama metaestable Fe-Fe_3C (Figura 12.1) se denominan: **ferrita δ (δ)**, **ferrita α (α)**, **austenita** (γ) y la ya mencionada **cementita** (Fe_3C).

La *ferrita* δ es una solución sólida intersticial de carbono en hierro con estructura CCI (el $Fe_{(\delta)}$). Es el sólido que aparece a mayor temperatura y su capacidad para contener carbono es muy limitada (su máxima solubilidad es del 0.09 % C, a 1 495 °C). Como se aprecia en la Figura 12.1, en los aceros al carbono, la ferrita δ no se encuentra a baja temperatura, por lo que no tiene mucho interés en el estudio microestructural de estos materiales.

Al igual que la *ferrita* δ, la *ferrita* α también es una solución sólida intersticial de carbono en hierro con estructura CCI, el $Fe_{(\alpha)}$[4]. La cantidad máxima de carbono que es capaz de disolver, el 0.022 %, lo consigue a 727 °C, mientras que, a temperatura ambiente, solo disuelve un 0.008 % C. En cualquier caso, la cantidad de carbono que puede incorporar es muy pequeña, lo que, unido a que se trata de una solución sólida, hace que sea la estructura más blanda que puede aparecer en un acero a temperatura ambiente. Morfológicamente, suele aparecer con geometría equiaxial o, como se verá un poco más adelante, en forma de láminas (como consecuencia de una transformación eutectoide).

Pese a existir en el diagrama otra fase denominada *ferrita* (la ferrita δ), como esta última no aparece a temperatura ambiente, en condiciones normales, a la ferrita α suele denominársela simplemente *ferrita*.

La *austenita*[5] es una solución sólida intersticial de carbono en hierro con estructura CCC, el $Fe_{(\gamma)}$. La austenita es la fase con mayor capacidad para disolver carbono, puede incorporar hasta un 2.11 % cuando se encuentra a 1 148 °C. La gran diferencia con respecto a la ferrita para captar carbono se debe a la diferente estructura que el Fe adopta en ambas soluciones sólidas[6].

Por último, la *cementita*, a diferencia de las fases del acero vistas hasta ahora, no es una solución sólida, sino un compuesto intersticial de carbono en hierro con estructura ortorrómbica y un contenido en carbono del 6.69 %. La mayor fortaleza de su enlace hace que sea más duro y frágil que la ferrita y que la austenita.

Transformaciones invariantes

El diagrama Fe-Fe_3C contiene tres transformaciones invariantes (Figura 12.2). Comenzando de mayor a menor temperatura, a 1 495 °C, aparece una reacción peritéctica: una

[4] El $Fe_{(\alpha)}$ no es igual al $Fe_{(\delta)}$. Aun cuando tienen la misma red cristalina subyacente (la CCI), sus parámetros de red no son iguales: $a(\alpha)$ = 2.87 Å y $a(\delta)$ = 2.93 Å.

[5] El nombre de *austenita* lo toma en reconocimiento al ilustre metalurgista británico Roberts-Austen (1843-1902), entre cuyas muchas contribuciones destaca el realizar medidas cuantitativas de la difusión en estado sólido después de que Fick estableciese sus leyes.

[6] En el Capítulo 3 vimos que el espacio vacío en las estructuras CCI era mayor que en las CCC (el 32 % frente al 26 %, respectivamente), siendo de hecho estas últimas las estructuras cristalinas más compactas que pueden obtenerse con esferas iguales. Sabiendo esto, resulta *a priori* extraño que sea la austenita la fase con una mayor capacidad para disolver carbono. El porqué de esta cuestión radica en que, pese a tener menor cantidad de espacio vacío total, los intersticios en la estructura CCC son de mayor tamaño que los de la CCI y este es el parámetro decisivo para que los átomos de carbono puedan introducirse intersticialmente en la estructura del hierro.

© Ediciones Paraninfo

solución líquida del 0.53 % de carbono se combina con ferrita δ del 0.09 % de carbono, dando lugar a otra fase sólida distinta (austenita) del 0.17 % en carbono. La ecuación que describe esta conversión puede escribirse como:

$$L(0.53\,\%\,C) + \delta(0.09\,\%\,C) \xrightleftharpoons{1\,495\,°C} \gamma(0.17\,\%\,C) \tag{12.2}$$

A 1 148 °C, se produce otra transformación invariante; en este caso, de tipo eutéctico. Una fase líquida del 4.3 % C se transforma en una mezcla de austenita del 2.11 % C y cementita:

$$L(4.3\,\%\,C) \xrightleftharpoons{1\,148\,°C} \gamma(2.11\,\%\,C) + Fe_3C(6.69\,\%\,C) \tag{12.3}$$

El sólido eutéctico se denomina **ledeburita**[7]. Por generarse a partir de una transformación eutéctica, lo usual es que apareciese en forma de laminillas alternas de austenita y cementita. No obstante, como la reacción sucede a elevada temperatura, más que por láminas, este microconstituyente aparece formado por dendritas alternas de austenita y cementita, en la denominada morfología de eutéctico anómalo descrita en el Capítulo 9.

La transformación eutéctica se da para aleaciones con contenidos de carbono superiores al 2.11 % y, como un acero es, por definición, una aleación férrea con menos del 2.11 % C, la transformación eutéctica no tiene interés para el estudio de los aceros (aunque sí para las llamadas *fundiciones blancas*).

Por último, a 727 °C, austenita del 0.77 % C se convierte en un agregado de ferrita del 0.022 % C y de cementita. Esta transformación es del tipo eutectoide y puede representarse por:

$$\gamma(0.77\,\%\,C) \xrightleftharpoons{727\,°C} \alpha(0.022\,\%\,C) + Fe_3C(6.69\,\%\,C) \tag{12.4}$$

El microconstituyente formado por laminillas alternas de ferrita y cementita se llama **perlita**. Su nombre proviene del hecho de que, observada al microscopio con pocos aumentos, produce una irisación de la luz[8] semejante a la origina-

[7] En agradecimiento a las aportaciones a la metalurgia del investigador Adolf Ledebur.

[8] Las irisaciones observadas son el resultado de fenómenos de interferencia, que son posibles porque las laminillas que forman la perlita están separadas entre sí una distancia comparable a la longitud de onda promedio de la luz visible. Un fenómeno similar al que sucede en las superficies de los CD y DVD.

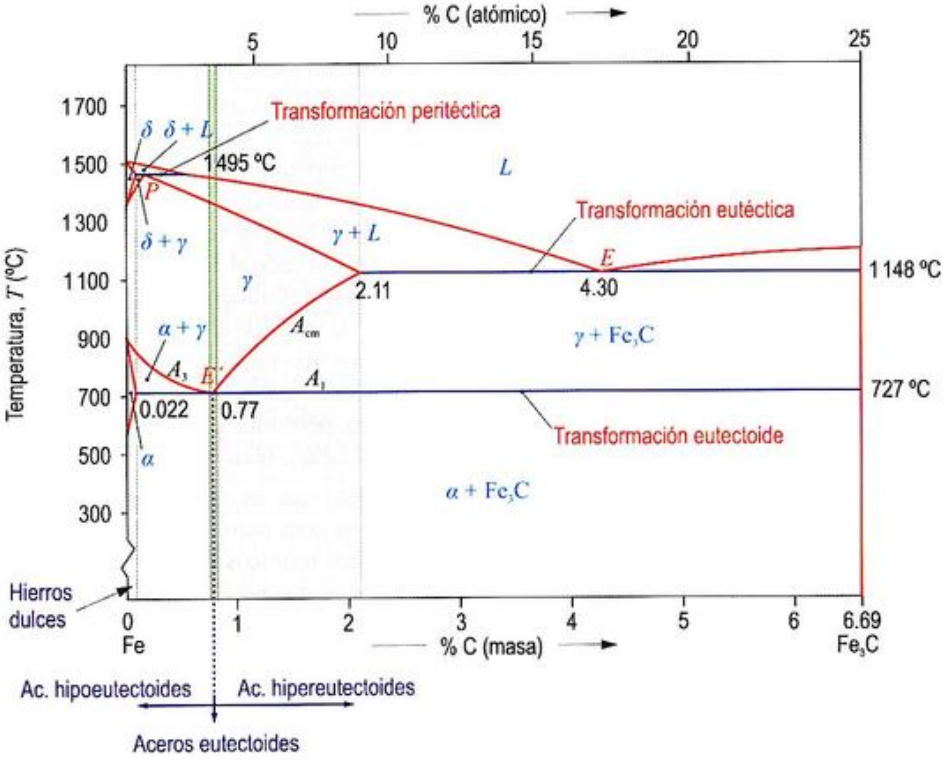


Figura 12.2. Transformaciones invariantes presentes en el diagrama Fe-Fe_3C. Para facilitar la visualización, las regiones α y δ han sido exageradas un poco.

© Ediciones Paraninfo

da por las perlas (Figura 12.3). Aunque la morfología más común de la perlita es la *laminar*, también puede aparecer constituida por una matriz ferrítica sobre la que se distribuye la cementita con morfología esferoidal. Este tipo de perlita se denomina *nodular* o *esferoidal*.

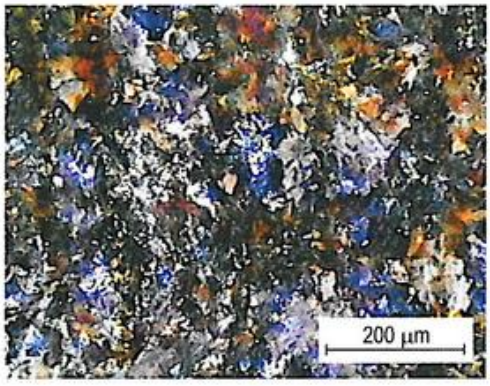


Figura 12.3. Micrografía que muestra las irisaciones de color características del microconstituyente perlita observado al microscopio óptico con pocos aumentos.

La transformación eutectoide se extiende desde, prácticamente, el 0 % (concretamente el 0.022 %) hasta el 6.69 % de carbono, por lo que todos los aceros al carbono, enfriados en condiciones cercanas a las de equilibrio, tendrán que pasar por ella. De ahí que esta transformación se use como base para clasificar en primera instancia a los aceros al carbono. Así, los aceros con un contenido en carbono igual al de la composición eutectoide (exactamente el 0.77 % C) se denominan **aceros eutectoides**; los que tienen un contenido superior, **aceros hipereutectoides**, y los de contenido inferior, **aceros hipoeutectoides**. Para composiciones menores del 0.022 % C, los aceros se denominan **hierros dulces** o **aceros suaves**[9] (Figura 12.2).

Para concluir, obsérvese en las Figuras 12.1 y 12.2 que ciertas líneas del diagrama Fe-Fe_3C, a las que genéricamente nos referiremos como **temperaturas críticas**, aparecen etiquetadas como A_1, A_3 y A_{cm}[10]. En concreto, A_1 identifica la temperatura de la transformación eutectoide, A_3 es la que delimita la región de fase γ de la de $(\alpha + \gamma)$, y A_{cm} es la frontera entre las regiones de γ y $(\gamma + Fe_3C)$. Estas designaciones, como se comprobará más adelante, resultan de gran utilidad a la hora de describir los tratamientos térmicos de los aceros y su evolución microestructural durante el enfriamiento.

Tratamientos térmicos básicos

Antes de embarcarnos en el estudio de las microestructuras fundamentales de los aceros, es importante dedicar un poco de tiempo a la descripción de los tratamientos térmicos más sencillos a los que estos suelen ser sometidos. Ello es necesario porque los tratamientos térmicos pueden modificar la microestructura (la de los aceros y la de cualquier material en general) y, por tanto, sus propiedades. Esto supone que, partiendo de una única composición, pueden obtenerse aceros con propiedades muy diversas sin más que someterlos a diferentes tratamientos térmicos. Por esta razón y por ser el acero el material más utilizado desde hace más de un siglo, sus tratamientos térmicos se han desarrollado enormemente y, hoy en día, existen multitud de tipos diferentes. Solo describiremos los más importantes, centrándonos únicamente en los denominados **tratamientos térmicos en masa**; es decir, los que afectan a todo el material en su conjunto (el otro gran grupo de tratamientos térmicos son los designados como **superficiales**, en los que únicamente la superficie de la pieza se ve afectada por el tratamiento).

En general, los tratamientos térmicos *en masa* de los aceros constan de tres etapas. Una primera consistente en un calentamiento hasta alcanzar una determinada temperatura, por lo general suficientemente alta para que el material se sitúe en la región austenítica del diagrama. En la segunda etapa, la temperatura se mantiene constante durante el tiempo necesario para que el material alcance el equilibrio, y su estructura se homogeneice. (En caso de que en la etapa anterior se haya llevado al acero hasta la región austenítica, a esta segunda fase del tratamiento se la llama **austenización**). Finalmente, la etapa de enfriamiento, durante la que acontecen los cambios más importantes en el material. Concretamente, el ritmo con el que se realice el enfriamiento desde la región austenítica permitirá obtener estructuras de equilibrio, de cuasiequilibrio o bien de inequilibrio.

Y puesto que es esta etapa de enfriamiento la que determina, en gran parte, la estructura final del acero, los tres tratamientos térmicos básicos que se llevan a cabo en estos materiales se distinguen por el ritmo con el que el acero se enfría. Estos tratamientos se denominan **recocido, normalizado y temple** (Figura 12.4).

[9] Existe cierta confusión, o relajación en el lenguaje, sobre este punto: aunque los aceros con un contenido de carbono inferior al 0.022 % no sufren transformación eutectoide, a veces también son considerados aceros hipoeutectoides.

[10] A veces, se designan como Ae_1, Ae_3 y Ae_{cm}, donde la letra *e* es para remarcar que se asumen condiciones de equilibrio. Las transformaciones que tienen lugar a las temperaturas A_1, A_3 y A_{cm} están controladas por procesos difusivos, de modo que son sensibles a la composición y a la velocidad con la que se enfríe o caliente el acero. Por ejemplo, enfriamientos más rápidos que los de equilibrio dejarán menos tiempo para la difusión y harán que las temperaturas críticas desciendan con respecto a las equivalentes en condiciones de equilibrio. Para considerar estos fenómenos, en la práctica, suele definirse un nuevo conjunto de temperaturas críticas designadas por los prefijos *Ac* y *Ar* (las letras *c* y *r* provienen de los términos franceses *chauffant* y *refroidissant*, para hacer referencia a que son medidas al calentar o al enfriar, respectivamente). Por tanto, pueden distinguirse las temperaturas Ac_1, Ac_3 y Ac_{cm}, y Ar_1, Ar_3 y Ar_{cm}.

© Ediciones Paraninfo

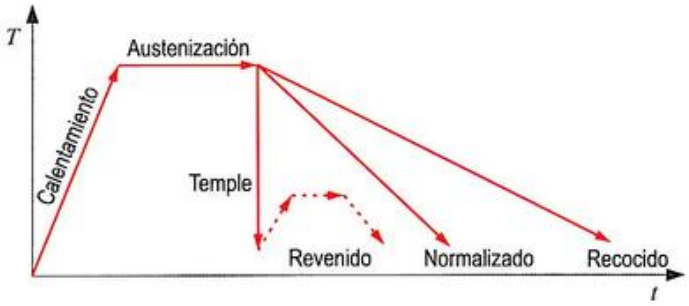


Figura 12.4. Perfiles de evolución de la temperatura en diferentes tratamientos térmicos para aceros. Adviértase que es la mayor o menor inclinación del último tramo lo que determina el tipo de tratamiento. *Grosso modo*, puede decirse que el tratamiento de *temple* conduce a la formación de martensita, y los de *normalizado* y de *recocido*, a la formación de perlita.

Recocido

Se caracteriza porque el enfriamiento de las piezas austenizadas se realiza dentro del horno donde previamente se han calentado (el horno se apaga, dejando las piezas en su interior hasta que la temperatura ha descendido hasta la ambiente). Los ritmos de enfriamiento que este método proporciona hacen que el material se enfríe cumpliendo en todo momento el diagrama Fe-Fe_3C. De este modo, la estructura final del acero podrá ser predicha, sin error, empleando dicho diagrama.

En realidad, hay otras variedades de recocido que se utilizan, como es lógico, con diferentes fines. El recocido aquí descrito es el más básico de los empleados y su principal finalidad es la de ablandar el material, es decir, obtener un acero *dúctil*.

Normalizado

En este caso, tras la austenización, las piezas son extraídas del horno y se enfrían al aire, con lo cual el ritmo de enfriamiento es superior a la del recocido (Figura 12.4). Tal ritmo produce un enfriamiento en el material que, sin ser totalmente de inequilibrio, está fuera del equilibrio. A efectos del uso del diagrama Fe-Fe_3C para la predicción de las estructuras resultantes, cabe decir que el enfriamiento de cuasiequilibrio que impone el normalizado produce una ligera modificación de la ubicación de las líneas del diagrama, pero sin que las regiones del mismo y las fases presentes sufran cambio alguno. No obstante, aunque dicho diagrama puede emplearse, los ligeros desplazamientos que sufren sus líneas alteran las proporciones de las diferentes fases que aparecen respecto a las que habría en caso de equilibrio estricto.

El normalizado se utiliza para aumentar la resistencia de los aceros con respecto al estado recocido. La modificación de las líneas del diagrama produce que la cantidad de perlita formada sea mayor que en el caso del recocido, lo que implica una mayor cantidad de cementita (y una mayor dureza). Además, dado que en el normalizado la transformación eutectoide sufre un ligero retraso, produciéndose a una menor temperatura, el tamaño de grano de la perlita resultante es inferior (por supuesto, lo que se reduce es el tamaño de grano de la ferrita y de la cementita que constituyen la perlita), con lo que se incrementa también la resistencia del acero[11].

Temple

Si, cuando los enfriamientos se desarrollan en condiciones de equilibrio o cuasiequilibrio, la austenita se transforma en el microconstituyente perlita, la situación cambia bastante cuando los enfriamientos se realizan en regímenes de inequilibrio.

El *temple*[12] es el tratamiento térmico de los aceros en el que se imprime un enfriamiento más brusco (Figura 12.4). Para conseguirlo, las piezas austenizadas se sumergen en algún medio líquido, normalmente aceite o agua, con una serie de aditivos para controlar mejor las características finales de las mismas. El enfriamiento es tan brusco que se produce una transformación de fase sin que intervenga la difusión (*transformación martensítica*). Sin el concurso de los mecanismos difusivos, los átomos de carbono ven impedido su movimiento, por lo que quedan atrapados en la red cúbica de la austenita, que al descender la temperatura termina deformándose y transformándose en una red tetragonal, sobresaturada de carbono. Como resultado, surge una nueva fase, de inequilibrio, que se denomina **martensita** (M).

Puesto que la martensita es una fase de no equilibrio, a temperatura ambiente, tiende a descomponerse en las fases estables a dicha temperatura: ferrita y cementita ($M \rightarrow \alpha + Fe_3C$). Esta descomposición, pese a ser termodinámicamente espontánea, es cinéticamente muy lenta, lo que a efectos prácticos significa que la martensita no sufrirá ninguna evolución apreciable a temperaturas cercanas a la ambiente (como

[11] El fundamento de este endurecimiento del material provocado por la reducción de su tamaño de grano será analizado con detalle en el Capítulo 14.

[12] Aunque con frecuencia se denomina *temple* a todo «enfriamiento brusco», aquí reservaremos dicho término para el enfriamiento brusco que conduce a endurecimiento por formación de estructura martensítica. Si el enfriamiento produce transformación martensítica pero no endurecimiento, hablaremos de *pseudotemple*, y si no hay formación de martensita, hablaremos genéricamente de *atemperación*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

ejemplo, baste señalar que objetos, como espadas, con más de 2 000 años de antigüedad siguen exhibiendo martensita en su microestructura).

Por otra parte, el estado tensional que provoca el exceso de carbono en la martensita hace que esta fase tenga una dureza muy superior a las fases estables vistas hasta ahora (austenita, ferrita y cementita). La *dureza* y, por tanto, la *resistencia* de un acero templado es tal que, *a priori*, parecería un muy buen material para aplicaciones exigentes, pero su elevada *fragilidad* hace que solo en escasas ocasiones pueda ser empleado en este estado. Con el objeto de incrementar la *tenacidad* (capacidad de absorber impactos sin romperse), los aceros templados se someten a un tratamiento térmico posterior denominado **revenido**. La combinación de *temple* seguido de *revenido* es, de hecho, tan habitual que ha merecido un nombre: **bonificado**.

Revenido

Como el resto de los tratamientos anteriormente descritos, el *revenido* consta de las consabidas etapas de calentamiento, mantenimiento de la temperatura y enfriamiento. Su objetivo es el de producir una descomposición parcial de la martensita, de modo que se obtengan estructuras intermedias entre esta y las de equilibrio (α y Fe_3C). Para ello, el calentamiento se hace dentro de la región $\alpha + Fe_3C$; es decir, por debajo de la temperatura de la transformación eutectoide. El resultado es un aumento de la *ductilidad* y *tenacidad* del acero a costa de una disminución de su *resistencia*. La evolución de estas propiedades depende de hasta qué grado de completitud se llegue en la transformación de martensita en ferrita y cementita.

Principales microestructuras de los aceros

En varias ocasiones se ha insistido en la estrecha relación existente entre la microestructura de un material y sus propiedades macroscópicas, en el sentido de que puede predecirse el comportamiento de un material si se conoce su estructura microscópica. Así, para un material tan utilizado en la actualidad como es el acero, constituye una excelente ayuda conocer con detalle las microestructuras básicas que puede presentar. A partir del estudio microscópico de una muestra, pueden detectarse, por ejemplo, defectos en soldaduras, las causas del fallo en una pieza, etc. Estudiaremos a continuación distintas muestras de acero, con diferente contenido de carbono y diferente tratamiento térmico. Los casos que se analizarán se resumen en la Tabla 12.1.

Tabla 12.1. Muestras a las que se realizará un análisis microestructural.

Caso	Contenido de C	Tratamiento térmico recibido
1	0.01 %	Recocido
2	0.35 %	Recocido
3	0.35 %	Normalizado
4	0.35 %	Temple
5	0.35 %	Temple + revenido (600 °C, 2 h)
6	0.35 %	Temple + revenido (660 °C, 96 h)
7	0.77 %	Normalizado
8	1.3 %	Recocido

Acero del 0.01 % de carbono, recocido

El bajo contenido de carbono de este acero hace que, a menudo, ni siquiera sea denominado *acero*, sino *hierro dulce*. Este acero tiene una composición tal que hará que el material no sufra la transformación eutectoide (Figura 12.5a).

Observado a pocos aumentos (Figura 12.5b), muestra una estructura de granos equiaxiales de ferrita α. A mayores aumentos (Figura 12.5c), se aprecia otro microconstituyente situado en los límites de grano de la ferrita, cuya naturaleza puede deducirse siguiendo el proceso de enfriamiento de este material desde la región austenítica hasta temperatura ambiente.

A partir de la temperatura A_3 (Figura 12.5a), se produce la precipitación de cristales de α en el seno de γ. Alcanzada la temperatura de solvus, todo el remanente de fase γ se habrá transformado en α. Si la temperatura sigue disminuyendo, al atravesar la nueva línea solvus, se alcanzaría la zona bifásica ($\alpha + Fe_3C$), en la que pequeñas partículas de cementita precipitan en los límites de grano de los granos de α. Este es el microconstituyente al que se hacía referencia y que se denomina **cementita terciaria**.

Resulta interesante comparar la microestructura de este acero con la de otro de similar contenido de carbono, pero de aproximadamente un siglo de antigüedad (Figura 12.6). Su microestructura está formada por una matriz de granos equiaxiales de ferrita (en color claro) y unas *fibras* de color oscuro que se corresponden con impurezas cerámicas propias de un afino del acero aún poco desarrollado. Este antiguo método de refinado se denominaba *pudelado*[13] y, entre sus principales características, cabe decir que permitía reducir notablemente la cantidad de carbono del material, con lo que se obtenía un acero muy maleable, pero con el inconveniente de presentar restos de escoria.

El posterior proceso de laminación del acero produce la orientación de las escorias en la dirección de deformación. El carácter cerámico de las escorias conlleva que la temperatura a la que se ha realizado la deformación en caliente no

[13] El *pudelado* o *pudelaje* era un proceso, ideado por Henry Cort hacia el año 1780, que consistía esencialmente en la fabricación de hierro dulce a partir de hierro fundido con alto contenido de carbono. Por adición de minerales con óxido de hierro, lograba disminuirse el contenido de carbono (y también de silicio, fósforo y manganeso), pero se incorporaba cierta cantidad de escoria cerámica procedente de dichos minerales.

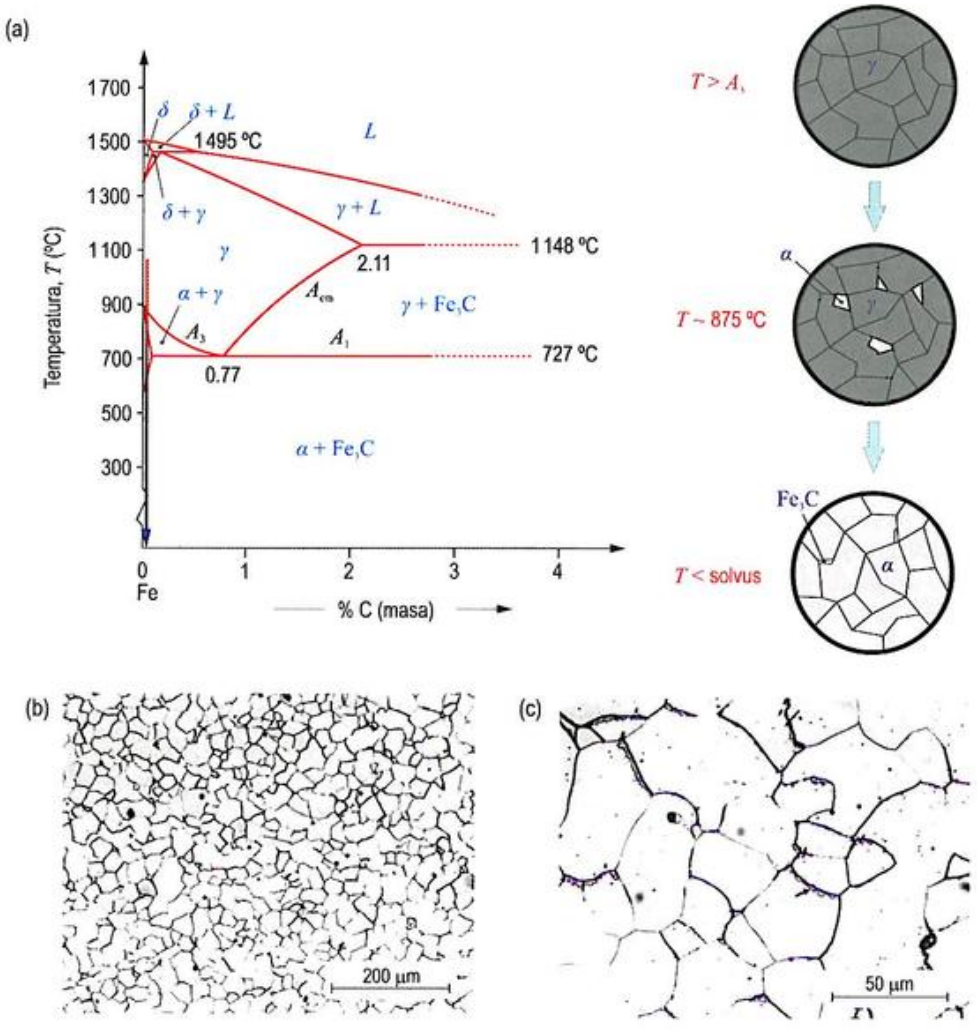


Figura 12.5. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *recocido* para un acero del 0.01 % C. (b y c) Micrografías del material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

sea suficiente para hacerlas recristalizar, pero sí lo hacen los granos de ferrita (esta es la situación que se observa en las micrografías de la Figura 12.6). La disposición de las impurezas en forma de fibras hace que este acero sea bastante *tenaz*. Actualmente, muchos materiales híbridos se fabrican según esta estructura de matriz dúctil reforzada por fibras de otro material resistente, por el beneficio que supone esta organización para las propiedades mecánicas.

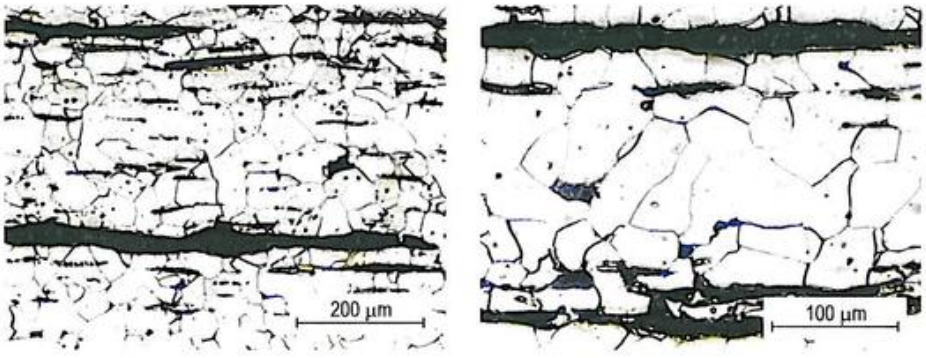


Figura 12.6. Micrografías que muestran las fibras o vetas de escoria características del proceso de *pudelado*, en un acero del 0.01 % C.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Acero del 0.35 % de carbono, recocido

Esta aleación es un acero hipoeutectoide. Como el material ha sido recocido, la microestructura observada será típicamente la de equilibrio. Durante el enfriamiento desde la región austenítica (Figura 12.7a), al atravesar la línea A_3, comienza a precipitar ferrita (α preeutectoide) a partir de la austenita (γ). Para el porcentaje de carbono de este acero, a una temperatura ligeramente superior a A_1, las proporciones de α preeutectoide y de γ resultan ser muy cercanas (del 56 y del 44 %, respectivamente, como se demuestra en el Ejercicio resuelto 12.1).

Ejercicio resuelto 12.1

Considere un acero al carbono del 0.35 % C.

a) Calcule la cantidad de austenita presente a 728 °C.

b) Calcule la cantidad de perlita, a 726 °C, suponiendo que ha sido enfriado muy lentamente (recocido).

c) Dibuje la microestructura, a 726 °C, de este acero recocido y señale sus microconstituyentes estructurales.

d) Determine, de nuevo a 726 °C, el porcentaje de ferrita que se encuentra formando parte de la perlita.

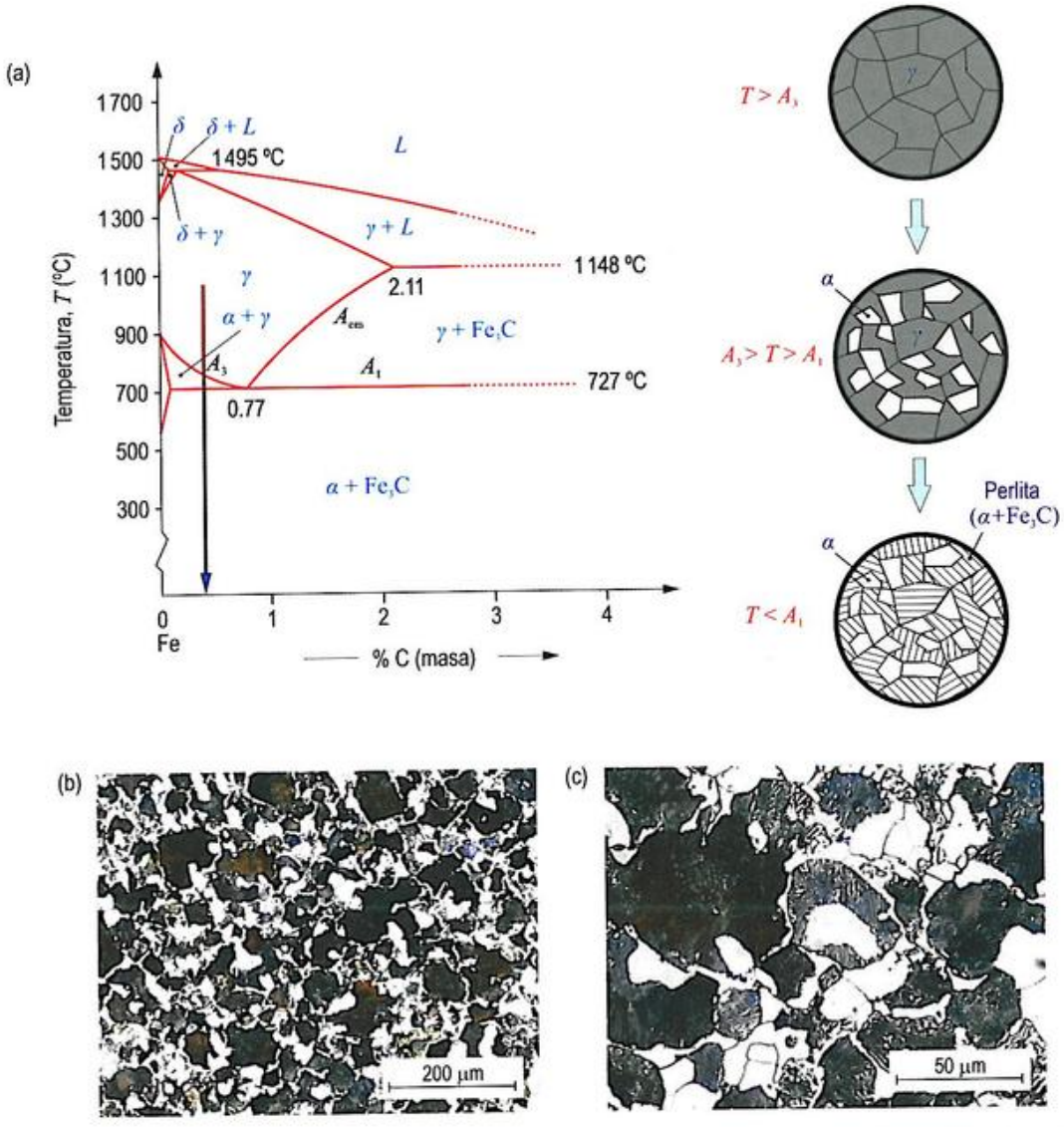


Figura 12.7. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *recocido* para un acero del 0.35 % C. (b y c) Micrografías del material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

Durante la transformación eutectoide, la austenita se convierte en perlita ($\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$), de modo que a temperatura ambiente el acero estará formado, aproximadamente, por un 56 % en masa de ferrita preeutectoide (que aparece como granos equiaxiales de color blanco en la Figura 12.7b) y un 44 % de perlita. La perlita, a pocos aumentos, aparece como manchas de color pardo oscuro, con cierta irisación, mientras que, a mayores aumentos (Figura 12.7c), se resuelve su estructura laminar.

La cementita es el microconstituyente de equilibrio de los aceros con mayor fragilidad (y más resistencia), mientras que la ferrita es el más dúctil (y menos resistente). Teniendo en cuenta esto, la perlita, por su estructura, conjuga ambas características y resulta ser un microconstituyente con una buena resistencia y ductilidad.

Acero del 0.35 % de carbono, normalizado

La única diferencia entre este acero y el anterior es el tipo de enfriamiento. Si se compara la microestructura del acero recocido con la del normalizado (Figura 12.8), se aprecia que, en este último, la proporción de ferrita es inferior al 56 % (por tanto, la cantidad de perlita será superior al 44 %). Esto se debe a que el enfriamiento no es lo suficientemente lento como para que durante él se mantengan las condiciones de equilibrio, produciéndose un retraso en la formación de la ferrita preeutectoide, y una disminución de la composición eutectoide (originalmente, el 0.77 % C). Además, el enfriamiento rápido (que acarrea un subenfriamiento elevado) conlleva que la perlita esté formada por láminas más finas que en el caso del acero recocido. Estas diferencias microestructurales hacen que un acero normalizado tenga mejor comportamiento mecánico que el mismo acero en estado recocido.

Ejercicio resuelto 12.2

A partir de imágenes de microscopía, y utilizando programas informáticos, pueden cuantificarse las fases o microconstituyentes presentes en un material. Esta técnica se denomina *Metalografía Cuantitativa mediante Análisis de Imagen*. Se ha estudiado mediante análisis de imagen una muestra de acero del 0.35 % C enfriada al aire (normalizado) y se ha obtenido que la ferrita preeutectoide ocupa un 55.2 % del área de la imagen. A partir de este dato, calcule la composición media que tendrá dicho microconstituyente a 727 °C.

Datos: Puede demostrarse que la relación de áreas es igual a la relación de volúmenes. Suponga que las densidades de la ferrita y de la perlita son iguales.

Acero del 0.35 % de carbono, templado

Como ya se ha mencionado, durante el severo enfriamiento característico del temple, la difusión del carbono se ve impedida, de modo que toda la austenita se transforma en *martensita*. Partiendo de un estado de austenización, el elevado ritmo de enfriamiento al que es sometido el material hace que el diagrama Fe-Fe_3C no sea válido para predecir las fases que van a aparecer, ya que se aleja demasiado de las condiciones de enfriamiento de equilibrio.

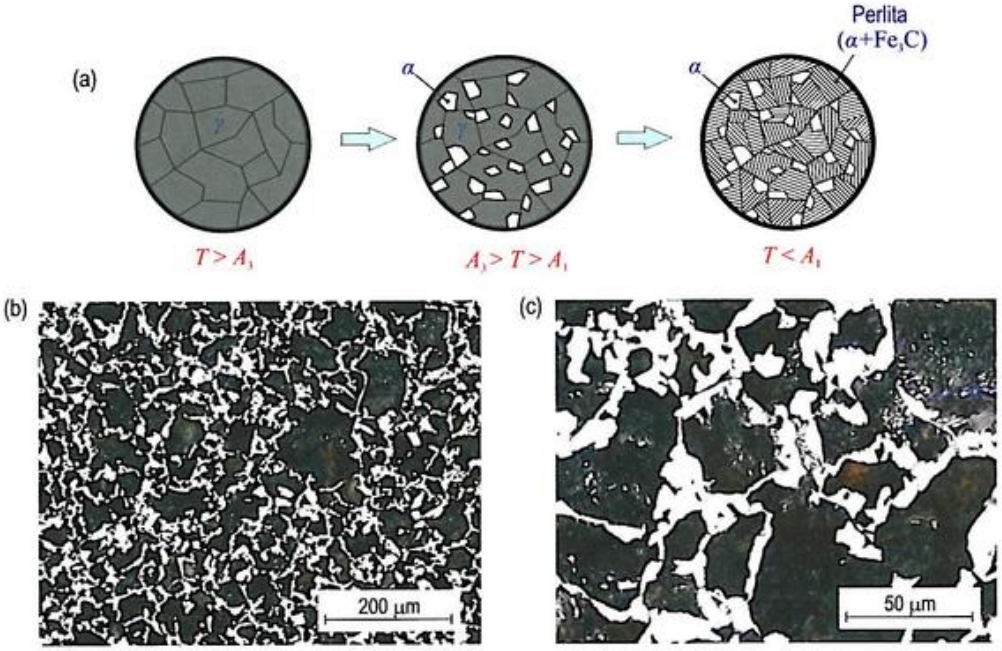


Figura 12.8. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *normalizado* para un acero del 0.35 % C. (b y c) Microestructuras de dicho material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Se han detectado dos morfologías diferentes en la martensita formada en aceros. La martensita que aparece en todos los aceros con contenido de carbono inferior al 0.6 % se denomina **martensita en tablillas** o **en paquetes**[14], y la que aparece en aceros con porcentajes de carbono superiores al 1 % se designa **martensita lenticular**[15]. En aceros con porcentajes entre el 0.6 y el 1 % C, aparece martensita con ambas morfologías (Figura 12.9).

[14] En inglés, *lath martensite* o *packet martensite*.

[15] En inglés, *plate martensite*.

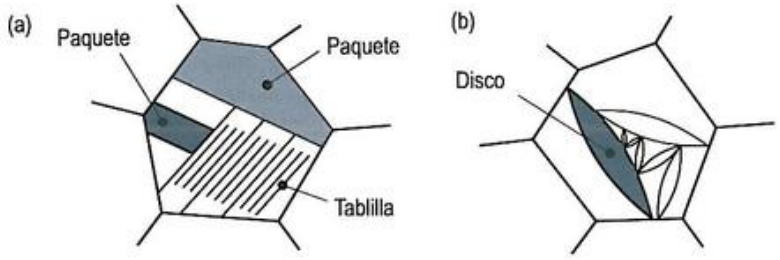


Figura 12.9. Representación de la morfología de la martensita en (a) tablillas y (b) lenticular.

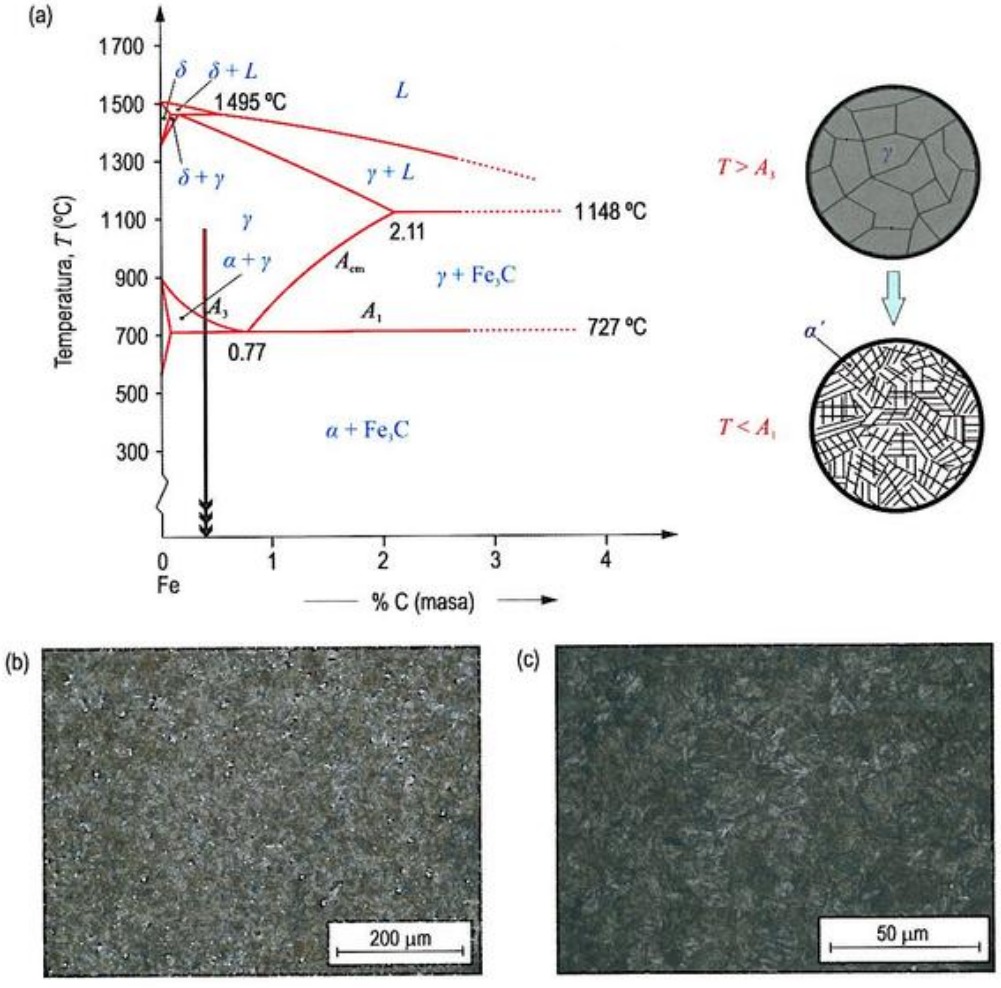


Figura 12.10. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *temple* para un acero del 0.35 % C. (b y c) Micrografías del material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

En la *martensita lenticular*, como su nombre indica, los granos tienen forma de lente o disco. En las micrografías, aparece como una disposición en la que grandes agujas, formadas durante las primeras fases de la transformación, delimitan a otras más pequeñas, aparecidas en las últimas etapas y que se colocan en zigzag (Figura 12.9). En la *martensita en paquetes*, también su nombre pretende ilustrar la morfología que adopta la martensita en este caso. Hace referencia a que su estructura microscópica está constituida por cristales con forma de tablilla que tienden a formar grupos o bloques con la misma orientación y cuyas agrupaciones se denominan *paquetes*. Dado que la mayor parte de los aceros empleados tienen contenidos medios o bajos en carbono, la martensita que aparece con mayor frecuencia es la de este último tipo.

Como el contenido de carbono del acero que está considerándose es inferior al 0.6 %, la martensita obtenida en un enfriamiento rápido como el mostrado en la Figura 12.10a es del tipo *en tablillas* (Figura 12.10b y c). Observada a bajos aumentos, recuerda a un montón de paja.

Por último, si el enfriamiento no fuera tan brusco como el anterior y no se descendiera hasta la temperatura ambiente, no se obtendría martensita, sino otro microconstituyente de inequilibrio: la **bainita**[16]. Esta es estructuralmente diferente a la perlita y a la martensita, pero con aspectos que recuerdan a ambas. A grandes rasgos, es un microconstituyente no laminar formado por ferrita y carburos de hierro (estos últimos no tienen por qué tener la estequiometría de la cementita, Fe_3C). En función de la temperatura a la que se forme, puede distinguirse entre **bainita superior** (la formada a temperaturas más elevadas) y **bainita inferior** (a temperaturas más bajas).

En la *bainita superior*, se produce difusión generalizada de carbono desde zonas sobresaturadas en este elemento hacia la austenita (Figura 12.11a). El resultado son zonas muy pobres en carbono, que dan lugar a *ferrita*, entre las que se disponen carburos (cementita) precipitados en la matriz austenítica.

Por el contrario, las temperaturas bajas a las que se produce la formación de *bainita inferior* dificultan la difusión del carbono. Se genera una estructura formada por discos de ferrita, con pequeños carburos precipitados en su interior (procedentes del carbono que no fue capaz de difundir hacia el exterior), entre las que se disponen otros carburos precipitados de mayor tamaño (Figura 12.11). Los carburos que con mayor frecuencia se encuentran en la bainita inferior son los denominados *de tipo ε*, los cuales presentan estructura hexagonal, en lugar de la ortorrómbica de la cementita, y tienen entre 2.4 y 3 átomos de hierro por cada átomo de carbono ($Fe_{2.4\text{-}3}C$). Los detalles microestructurales de la bainita son tan pequeños que su resolución solo es posible mediante microscopía electrónica.

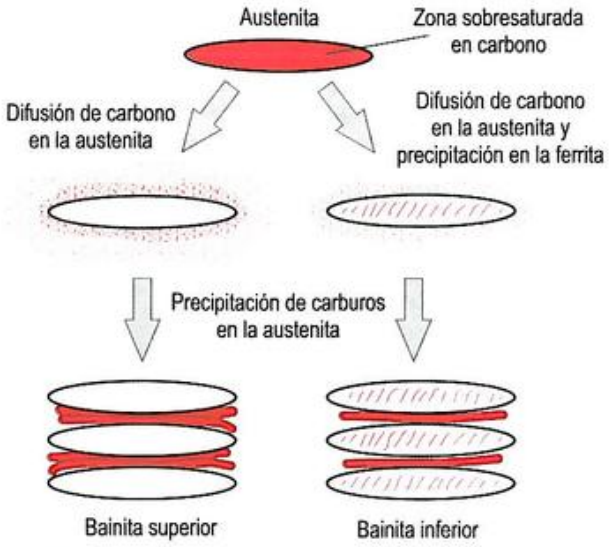


Figura 12.11. Representación esquemática de la transformación de austenita en bainita superior e inferior.

Acero del 0.35 % de carbono, templado y revenido a 600 °C durante 2 h

La extremada fragilidad de los aceros templados hace que, en la práctica, sean poco utilizados, a excepción de algunas aplicaciones muy concretas. Mediante el *revenido* de los aceros templados, se consigue aumentar su *tenacidad*, con lo que se incrementa el número de aplicaciones potenciales en las que pueden ser empleados. El tratamiento disminuye la *resistencia* del acero, pero este decremento es asumible si se considera la importante mejora producida en su *ductilidad*.

El tratamiento de revenido consiste en un calentamiento, a temperaturas moderadas e inferiores a la eutectoide ($T < A_1$), durante un tiempo entre 1 y 3 h. Se pretende así favorecer que el acero tienda a la situación de equilibrio. Esto es, que el carbono de la solución sobresaturada (martensita) difunda y precipite en forma de carburos, lo que produce la distensión de la red tetragonal y permite que se estabilice en la forma cúbica centrada en el interior (ferrita α). Cuanto más avanzada sea la descomposición (lo cual se consigue empleando temperaturas altas y/o tiempos largos de revenido), mayor será la ductilidad y menor la resistencia del acero, por lo que es primordial controlar los parámetros del tratamiento.

Aunque metaestable, la estructura martensítica es homogénea en cuanto a la distribución del soluto (carbono). Por eso, la precipitación de carburos tiene lugar en toda la masa y se presenta en forma de pequeñas partículas oscuras, difícilmente distinguibles mediante microscopía óptica (Figura 12.12).

[16] En honor a su descubridor, el metalurgista norteamericano Edgar Bain, también conocido por sus estudios sobre la martensita y por sus avances en el campo de la construcción de diagramas TTT.

© Ediciones Paraninfo

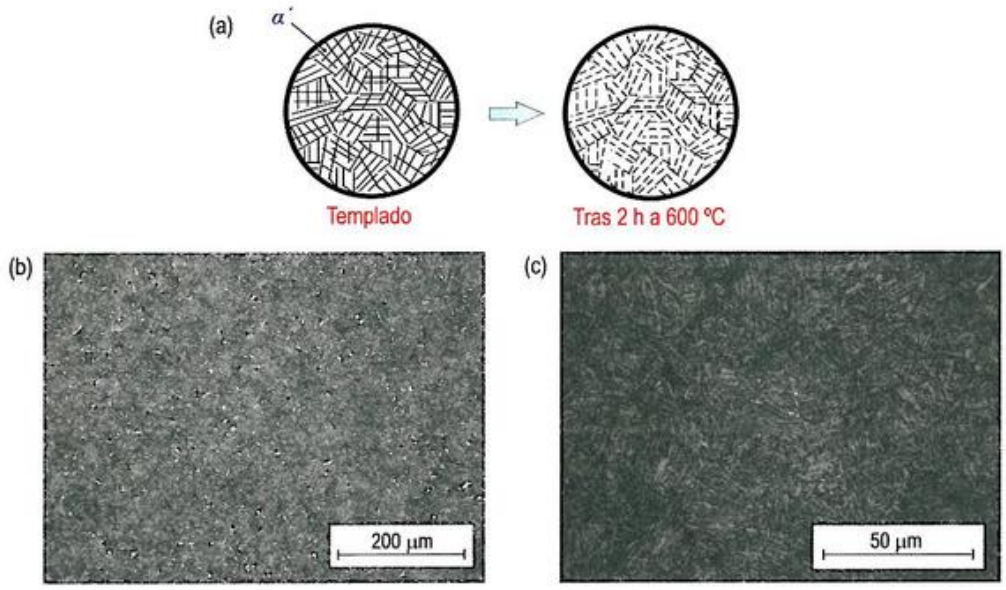


Figura 12.12. (a) Evolución microestructural tras el enfriamiento en régimen de *temple* seguido de *revenido* a 600 °C durante 2 h para un acero del 0.35 % C. (b y c) Micrografías ópticas, a diferentes aumentos, de la muestra tras el revenido.

Acero del 0.35 % de carbono, templado y revenido a 660 °C durante 96 h

Este revenido, además de realizarse a una temperatura 60 °C superior a la de la muestra anterior, se prolongó en exceso (aproximadamente un tiempo 50 veces superior) y, por ello, suele denominarse **sobrerrevenido** para señalar que se han superado ampliamente las condiciones del revenido. Aparte de su interés académico, estas condiciones de tratamiento rara vez tienen ninguna aplicación práctica.

Cuando el revenido de un acero templado se realiza a una temperatura y/o durante un tiempo excesivo, el material se sitúa en condiciones de equilibrio. Las partículas de Fe_3C (a diferencia del caso anterior, los calentamientos tan prolongados hacen que el precipitado formado sí que sea Fe_3C), procedentes de la precipitación del carbono en exceso de la martensita, crecen de modo que su morfología tendente a la esferoidal es fácilmente visible mediante microscopía óptica (Figura 12.13). Debido a su geometría, esta fase es conocida

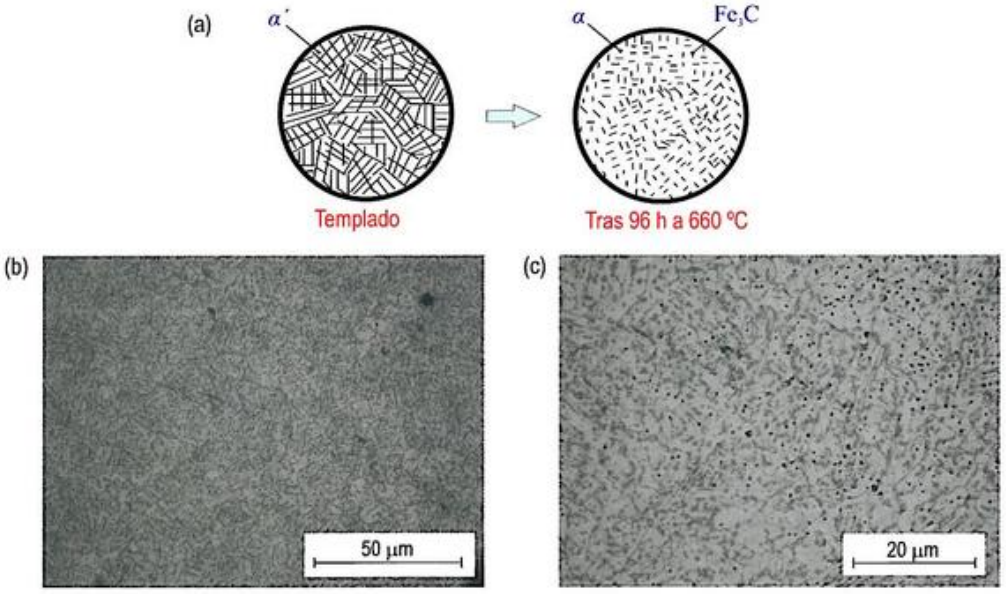


Figura 12.13. (a) Evolución microestructural tras el enfriamiento en régimen de *temple* seguido de *revenido* a 660 °C durante 96 h para un acero del 0.35 % C. (b y c) Micrografías ópticas, a diferentes aumentos, de la muestra tras el sobrerrevenido.

con el nombre de **esferoidita**. Dicha *esferoidita* se distribuye homogéneamente en la matriz ferrítica resultante de la relajación de la red tetragonal de martensita. La estructura de este acero da como resultado un material tenaz, pero demasiado blando (poco resistente), de modo que sus propiedades finales no justifican el tratamiento dado.

Acero del 0.77 % de carbono, normalizado

Dada la composición de este acero, durante su enfriamiento, solo sufre la transformación eutectoide (Figura 12.14a); es decir, la austenita (γ) se convierte en el microconstituyente perlita, formado por laminillas alternas de ferrita (α) y cementita (Fe_3C). Con pocos aumentos, pueden observarse únicamente las fronteras de las colonias de perlita[17] (Figura 12.14b). Solo a mayores magnificaciones se revela su estructura laminar (Figura 12.14c).

La estructura laminar de la perlita hace que el material resulte difícil de mecanizar dado que la herramienta de corte se encuentra constantemente con una fase muy dura, la cementita. Por este motivo, entre otros, en algunas ocasiones interesa «romper» la estructura de láminas de la perlita. Para ello, el material se somete a un tratamiento térmico conocido con el nombre de **recocido de globulización** (Figura 12.15). Este comienza con un calentamiento hasta una temperatura inferior pero cercana a la eutectoide (A_1). La prolongada exposición del material a esta temperatura (aproximadamente, entre 8 y 12 h) no produce ningún cambio de fase, pero sí de morfología. La cementita forma *esferoides* o *glóbulos* (de ahí el nombre del tratamiento térmico) con el objeto de disminuir la energía libre del sistema a partir de la reducción de la energía superficial. Observada al microscopio óptico, la microestructura del acero está formada por una matriz de ferrita en la que se distribuyen glóbulos de cementita.

[17] Por *colonia* se entiende una región del material en la que las laminillas tienen la misma dirección. Dado que cada laminilla constituye un *grano*, el concepto de colonia se hace necesario.

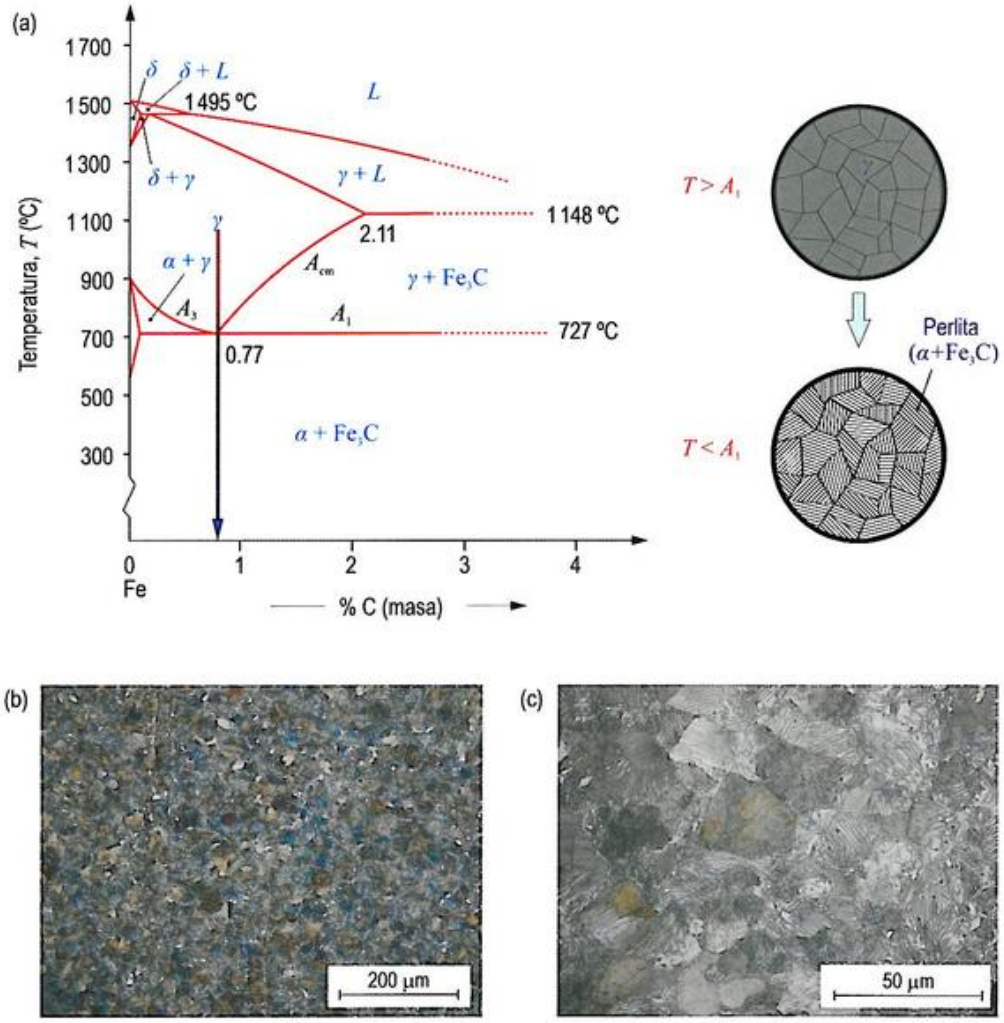


Figura 12.14. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *normalizado* para un acero del 0.77 % C. (b y c) Micrografías del material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Universidad de Sevilla

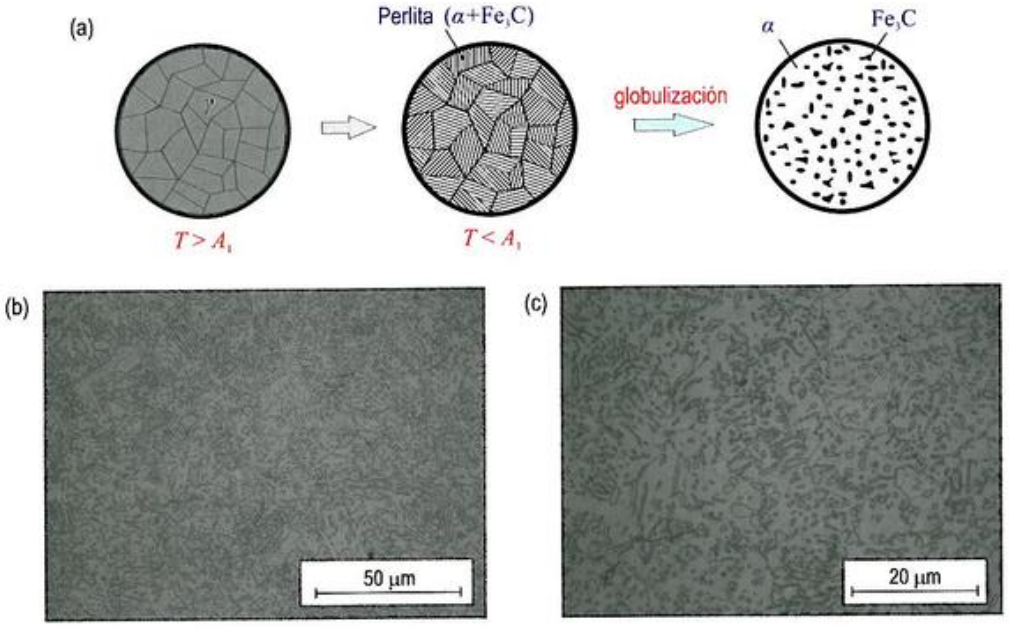


Figura 12.15. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *normalizado* seguido de un *recocido de globulización* para un acero del 0.77 % C. (b y c) Micrografías ópticas, a diferentes aumentos, del acero tras el globulizado.

Acero del 1.3 % de carbono, recocido

Se trata de un acero de los denominados hipereutectoides por tener una composición entre el 0.77 y el 2.11 % C. Partiendo de la región austenítica, al disminuir la temperatura por debajo de la línea A_{cm} (Figura 12.16a), comienza la precipitación de la cementita (Fe_3C). Este compuesto, para el caso de aceros hipereutectoides, tiene la particularidad de que su precipitación en los límites de grano de la austenita se hace tan intensa que los precipitados llegan a formar una red que engloba a sus cristales. A este tipo de cementita se la denomina **cementita secundaria** o **en red**. Cuando la temperatura alcanza la correspondiente a la transformación eutectoide (A_1), los granos de austenita se transforman en perlita y dan lugar a un acero que, a temperatura ambiente, está formado por colonias de perlita rodeadas de cementita.

Al encontrarse la perlita en gran cantidad en este acero, el material debería ser resistente y dúctil. No obstante, la abundante presencia de un constituyente duro y frágil como el Fe_3C en los límites de grano de la perlita (Figura 12.16b) hace que el acero tenga buena *resistencia*, pero muy baja *tenacidad* (alta *fragilidad*). Estas propiedades hacen que los aceros de elevado contenido de carbono no sean utilizados ampliamente. Suelen emplearse para fabricar cuchillas de corte o herramientas que no vayan a sufrir muchos golpes durante su uso.

Ejercicio resuelto 12.3

Se ha preparado una aleación férrea mediante fusión de 10 kg de Fe_3C y 50.7 kg de Fe.

a) Sitúe en el diagrama de fases Fe-Fe_3C la aleación descrita, a la temperatura de 1 000 °C. Realice el análisis de fases de dicha aleación (fases presentes, composición y porcentaje de cada una de las fases) a la temperatura de 1 000 °C.

b) Dibuje la curva de enfriamiento *T-t*, en régimen de equilibrio, de esa aleación, partiendo desde el estado líquido hasta la temperatura ambiente. Indique, esquemáticamente, las transformaciones que tienen lugar y la microestructura observable en cada tramo. Señale qué diferencias cabría esperar en la microestructura a 1 000 °C si el enfriamiento no se llevase a cabo en condiciones de equilibrio.

c) Suponiendo que el enfriamiento se ha realizado en régimen de equilibrio, analice las fases y calcule los porcentajes de los microconstituyentes a temperatura ambiente. Establezca qué porcentaje de la perlita se encuentra en forma de cementita.

Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol y M(C) = 12.01 g/mol.

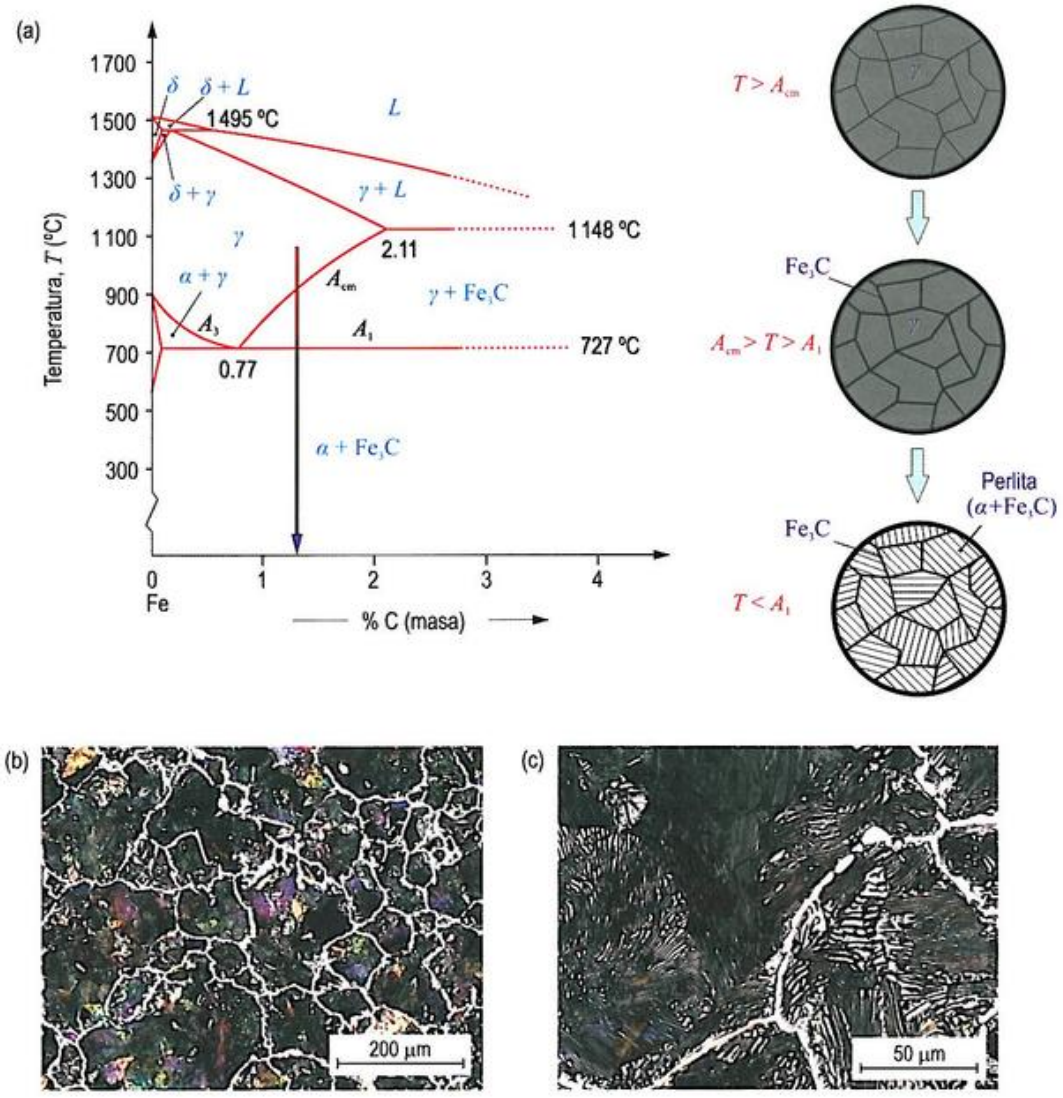


Figura 12.16. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento en régimen de *recocido* para un acero del 1.3 % C. (b y c) Micrografías del material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

A modo de resumen, la Figura 12.17 reúne la evolución microestructural de todos los casos analizados. Tenga en cuenta que los aceros que hemos descrito son únicamente una mínima parte de los que existen en la actualidad. Su estudio pormenorizado se escapa del ámbito de este libro, pero sí que es interesante adquirir algunas nociones básicas sobre la clasificación y la designación de aceros, algo que puede conseguir consultando la Nota 12.1. Bástenos decir aquí que la clasificación puede realizarse atendiendo a diversos criterios: composición química (distinguiendo entre *aceros aleados* y *no aleados*), microestructura (distinguiendo entre aceros ferríticos, martensíticos, ferrítico-perlíticos, entre otros) o según la aplicación o uso al que vayan destinados (distinguiendo, entonces, entre *aceros para muelles*, *para trabajo en caliente*, y otros muchos). De todas estas clasificaciones la que más claramente da idea de la extensa familia que suponen los aceros es la basada en la composición química. Realmente todas estas clasificaciones se emplean y no hay ninguna que se imponga claramente sobre las demás. Naturalmente, existe normativa a este respecto, pero no universal. Lo mismo sucede con la designación, pues aunque a este respecto sí existe consenso a nivel europeo, la designación aquí empleada nada tiene que ver con empleada en otras zonas del planeta. Esto supone un fastidioso inconveniente, pues se han de traducir las distintas designaciones.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

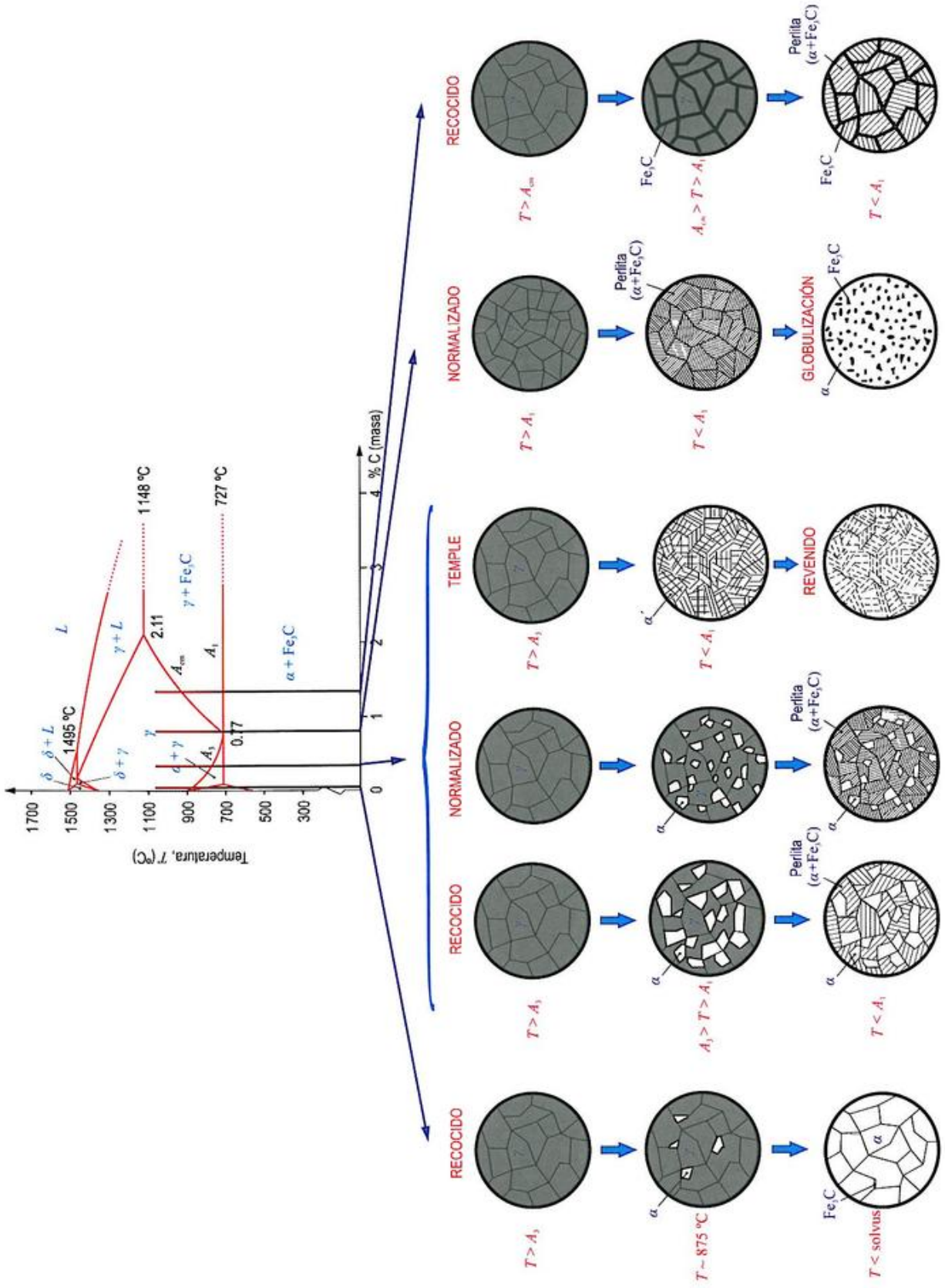


Figura 12.17. Evolución microestructural durante el enfriamiento en diferentes regímenes y para distintas composiciones de aceros.

Diagramas de transformación isotérmica de los aceros

Como hemos visto, los aspectos cinéticos de cualquier tratamiento térmico son verdaderamente importantes, pues influyen drásticamente en la microestructura final del material. En el análisis de las transformaciones de fase, un gráfico especialmente útil para ilustrar cómo influye sobre la transformación el tiempo y la temperatura es el que ya presentamos en el Apartado 8.10.6 del Capítulo 8 y que denominamos *diagrama de transformación isotérmica*, *diagrama temperatura-tiempo-transformación* o simplemente *diagrama TTT*. Sin este diagrama, ¿cómo podría conocerse a qué ritmo ha de enfriarse y cuánto tiempo ha de mantenerse a determinada temperatura un determinado material? Un ejemplo de este tipo de diagramas se muestra en la Figura 12.18. En los ejes vertical y horizontal, se representan la temperatura y el logaritmo del tiempo, respectivamente.

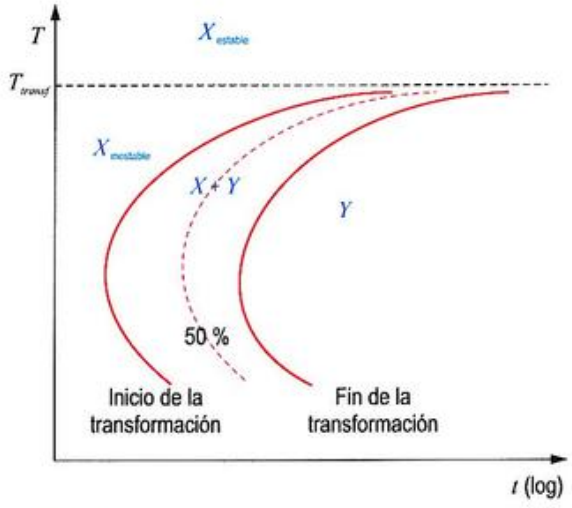


Figura 12.18. Ejemplo de diagrama TTT para la transformación $X \rightarrow Y$.

La transformación que describe el diagrama de la Figura 12.18 puede expresarse como $X \rightarrow Y$, donde X representa un microconstituyente constituido por una única fase e Y otro microconstituyente formado por una sola fase o por dos, en el caso de que sea de tipo eutéctico o eutectoide[18]. El gráfico de la Figura 12.18 contiene dos curvas en trazo continuo: la de la izquierda indica el tiempo requerido a una temperatura determinada para el *inicio de la transformación*, y la de la derecha, el necesario para el *fin de la transformación*. La curva discontinua, situada entre las anteriores, corresponde al 50 % de completitud de la transformación. Estas curvas se trazan a partir de una serie de puntos experimentales que indican el porcentaje de la transformación frente al logaritmo del tiempo transcurrido a una temperatura determinada. Para obtener esta información, puede imaginarse que se colocan en un horno, a una temperatura por encima de la temperatura de transformación (denotada en el diagrama por T_{transf}), varias muestras idénticas de un material, es decir, con la misma composición. Posteriormente, se toma una de estas muestras y se introduce en un horno (que, en la práctica, suele ser un baño de sales), que se encuentra a una temperatura constante e inferior a T_{transf}. Estudiando la evolución microestructural que sufre esta muestra en función del tiempo, pueden determinarse los instantes en los que comienza y finaliza la transformación de fase. Trasladando estos puntos al diagrama TTT, se habrá determinado una parte del diagrama de este material (recuerde la Figura 8.33).

A temperaturas superiores a la de transformación, y para todos los tiempos, solo existe el microconstituyente original, X. La transformación solo transcurre si se enfría por debajo de la temperatura de transformación: es entonces cuando las curvas nos suministran información acerca del tiempo necesario para que arranque la transformación (*tiempo de inicio*) y para que finalice (*tiempo de fin*). Estas curvas suelen ser relativamente paralelas y se aproximan asintóticamente a la horizontal $T = T_{transf}$. A la izquierda de la curva de inicio, solo existe el microconstituyente X (inestable), mientras que, a la derecha de la curva de fin de transformación, solo existe el microconstituyente Y. Entre ambas curvas, X se transforma en Y, por lo que ambos microconstituyentes están presentes.

Las curvas TTT muestran una forma típica tal que, para temperaturas intermedias, la transformación comienza antes que a temperaturas superiores o inferiores. Esta temperatura intermedia marca la parte de la curva conocida como la *nariz* de la curva TTT[19].

Los diagramas como los mostrados en la Figura 12.18 tienen varias limitaciones. En primer lugar, estas curvas solo son válidas para un material con una composición determinada; para otra composición, las curvas tendrán forma diferente. En segundo lugar, estas gráficas son válidas solo para el caso de que la temperatura se mantenga constante durante la transformación, es decir, en condiciones isotérmicas.

Pese a estas limitaciones, los diagramas TTT contienen información valiosísima para poder realizar tratamientos térmicos correctamente. Como ejemplo de esto, se estudiará a

[18] A diferencia de lo que sucede en los diagramas de equilibrio, en los cuales se emplean letras del alfabeto griego para denotar las diferentes fases presentes, en los diagramas TTT, para nombrar a las fases y microconstituyentes, suele emplearse la primera letra de su nombre en mayúsculas: A para austenita, P para perlita, M para martensita, etc.

[19] De haber escogido una representación en la que t, y no T, estuviese situado en el eje Y, la denominada *nariz* no sería más que un mínimo de la curva. La elección de esta forma de representación obedece a razones históricas y de uso motivadas por la preferencia de tener la temperatura en el eje vertical, tal y como sucede en los diagramas de fases.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

continuación, de modo muy resumido, la aplicación de estos diagramas a los tratamientos térmicos de los aceros. Como se ha indicado al inicio de este capítulo, el análisis va a centrarse en aceros sin elementos de aleación (*aceros al carbono*).

Diagrama TTT de un acero eutectoide

En el diagrama TTT aproximado de un acero eutectoide no aleado, para temperaturas algo superiores a la eutectoide, la única fase presente es austenita, que denotaremos ahora por la letra A en el diagrama TTT.

En la Figura 12.19, se ha sobreimpreso el «camino» seguido por un acero de esta composición durante su tratamiento isotérmico a una temperatura (700 °C) ligeramente inferior a A_1. El enfriamiento rápido de la austenita está indicado por el segmento casi vertical, y el tratamiento isotérmico, como es lógico, por el segmento horizontal. La transformación eutectoide de la austenita (A) a perlita (P), el microconstituyente en el que debe transformarse según el diagrama de equilibrio, se inicia en el punto de intersección *a* y termina en el punto *b*.

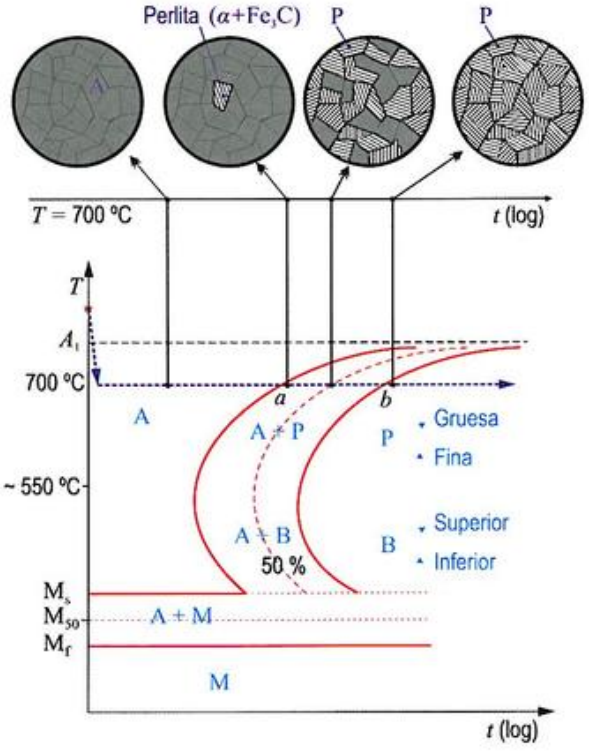


Figura 12.19. Diagrama TTT para un acero al carbono eutectoide. Se incluye el caso de un tratamiento isotérmico en el que se produce la transformación de austenita (A) a perlita (P).

El espesor de las láminas de ferrita y cementita en la perlita depende del grado de subenfriamiento (Apartado 9.2 del Capítulo 9). Con grados de subenfriamientos pequeños, esto es, a temperaturas inferiores pero próximas a la eutectoide, se forman láminas relativamente gruesas tanto de ferrita α como de Fe_3C; esta microestructura se denomina **perlita gruesa**. Esto es una consecuencia de que, a estas temperaturas, los ritmos de difusión son relativamente elevados y los átomos de carbono pueden moverse a lo largo de distancias relativamente largas y formar láminas gruesas. A medida que disminuye la temperatura del tratamiento isotermo, se forman láminas más delgadas, **perlita fina**, ya que el ritmo de difusión del carbono decrece.

Observando el diagrama de la Figura 12.19, se deduce fácilmente que realizando un tratamiento isotermo similar al comentado, pero a una temperatura entre unos 550 °C (temperatura aproximada de la punta de la «nariz») y la denotada por M_s en el diagrama, la austenita (A) se transformaría en bainita (B) en lugar de en perlita (P).

En el diagrama TTT de la Figura 12.19, además de las curvas que señalan la transformación de austenita (A) en perlita (P) y en bainita (B), hay marcadas dos isotermas (líneas rectas horizontales) para unas temperaturas denotadas por M_s y M_f. Estas líneas marcan la transformación de austenita en martensita (M).

Por ser un microconstituyente de inequilibrio, la martensita no aparece en el diagrama de fases Fe-Fe_3C, pero sí puede representarse, sin embargo, en los diagramas de transformación isotérmica. La transformación martensítica se inicia a la temperatura M_s (de *martensite start*) y finaliza a la temperatura M_f (de *martensite finish*). Los gráficos suelen incluir, además, una línea discontinua que indica las temperaturas a las que se ha transformado el 50 % de la austenita (M_{50}). Al ser una transformación sin difusión, las líneas que la delimitan presentan unas características muy diferentes de las de las transformaciones perlítica y bainítica. La transformación martensítica está delimitada por líneas rectas horizontales, lo cual indica que es una transformación *atérmica*: depende de la temperatura a la que la aleación es enfriada rápidamente, pero es independiente del tiempo durante el cual se mantiene dicha temperatura. El porcentaje de martensita formada dependerá de cuánto haya descendido la temperatura por debajo de M_s, llegando al 100 % de transformación al alcanzar la temperatura M_f. Si se enfría muy rápidamente un acero hasta la temperatura M_{50}, el 50 % de la austenita se transformará inmediatamente en martensita. Pero, si, posteriormente, esta temperatura se mantiene constante, la fracción de martensita formada no aumentará con el paso del tiempo (Figura 12.20). Solo un descenso de la temperatura activará de nuevo el proceso de transformación.

Las temperaturas M_s y M_f dependen de la composición del acero, sobre todo de su contenido en carbono. Como regla fácil de recordar, mientras mayor sea el contenido de carbono de un acero, menor será su temperatura de inicio de la transformación martensítica; es decir, menor será la temperatura que habrá de alcanzarse durante el enfriamiento de la austenita para que comience a formarse martensita. (En

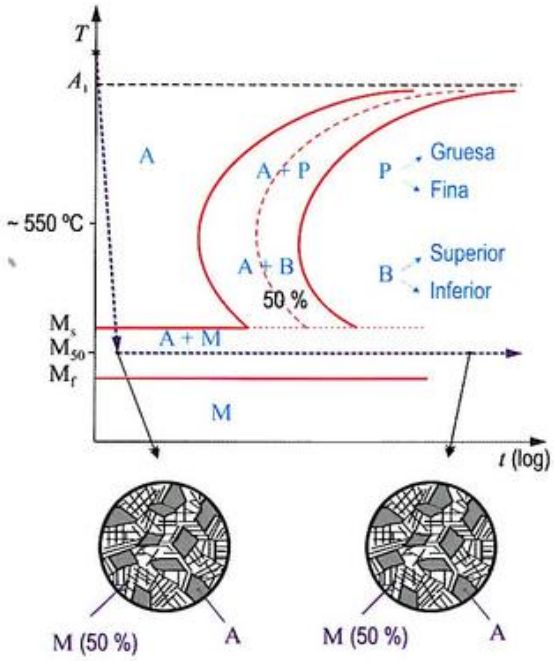


Figura 12.20. Diagrama TTT de acero eutectoide al carbono, con indicación de la microestructura en un tratamiento isotermo a la temperatura M_{50}.

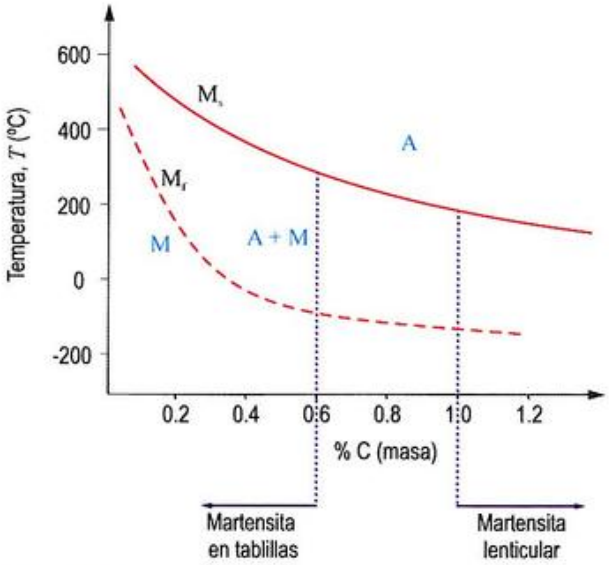


Figura 12.21. Temperaturas M_s y M_f, microestructura esperada tras el temple a la temperatura ambiente y morfología de la martensita formada frente al contenido en carbono de un acero no aleado.

la Nota 9.2, encontrará la ecuación propuesta por Andrews para estimar M_s). M_f también puede estimarse, aunque con más incertidumbre, dado que es difícil identificar la temperatura a la que se transforma la última porción de austenita[20]. No obstante y como es lógico, M_f ha de ser menor que M_s. Y lo es tanto que, para aceros con un contenido superior a, aproximadamente, un 0.3 % C, es inferior a la temperatura ambiente (Figura 12.21). El resultado es que, para aceros con más del 0.3 % C, la transformación martensítica no podrá concluirse por completo durante un temple hasta temperatura ambiente, por lo que quedará un remanente de austenita sin transformar que se denomina **austenita retenida**.

La presencia de *austenita retenida*, A_{ret}, también puede originar problemas durante el servicio de una pieza. Por ejemplo, una pieza fabricada con un acero con austenita retenida que, por efecto de la fricción contra otro componente, ve incrementarse su temperatura, podría experimentar durante el enfriamiento posterior la transformación de austenita en perlita, lo que originaría tensiones mecánicas en la pieza que podrían llegar a romperla. Sin embargo, la austenita retenida introduce ciertas ventajas mecánicas, como la mejora de la tenacidad del acero templado, y es por esto por lo que puede ser recomendable su presencia, siempre en pequeños porcentajes, en aceros templados.

[20] Por ello, en muchos diagramas TTT, se indica M_{50}, temperatura a la que se ha formado el 90 % de la martensita, en lugar de M_f.

Un tipo de acero de última generación aprovecha ingeniosamente la presencia de austenita retenida. Estos aceros se denominan TRIP, de *Transformation Induced Plasticity*, y reciben su nombre gracias a que alcanzan valores altos de *ductilidad* y de *resistencia* por medio de una transformación martensítica que se activa al ser deformado el material. Estos aceros contienen valores de entre el 5 y el 20 % de austenita retenida, por lo que se trata de materiales relativamente blandos en primera instancia. No obstante, cuando son deformados, se induce la transformación de A_{ret} a martensita, que lleva aparejada un importante incremento de la resistencia mecánica. Dado que la transformación martensítica se lleva a cabo a velocidades muy elevadas, estos aceros TRIP son actualmente muy utilizados en automoción, como elementos para la absorción de energía en caso de accidente.

Si desea evitarse que queden restos de austenita tras el temple en un acero de más del 0.3 % C, puede practicársele el denominado *temple subcero*: un enfriamiento en el seno de un líquido a temperatura inferior a la ambiente (normalmente, en nitrógeno líquido).

Como sabemos, al igual que sucede con M_s y M_f, la posición de las curvas de transformación de austenita en perlita y bainita también depende de la composición del acero. Los elementos de aleación del acero causan cambios significativos en la posición y en la forma de las curvas del diagrama de transformación isotérmica. Estos cambios se traducen en (Figura 12.22): primero, el aumento del tiempo para alcanzar la «nariz» de la transformación de la austenita a perlita y a bainita y, segundo, el desplazamiento relativo de las curvas que delimitan las transformaciones perlítica y bainítica. En concreto, la presencia de elementos formadores de carburos (como Cr,

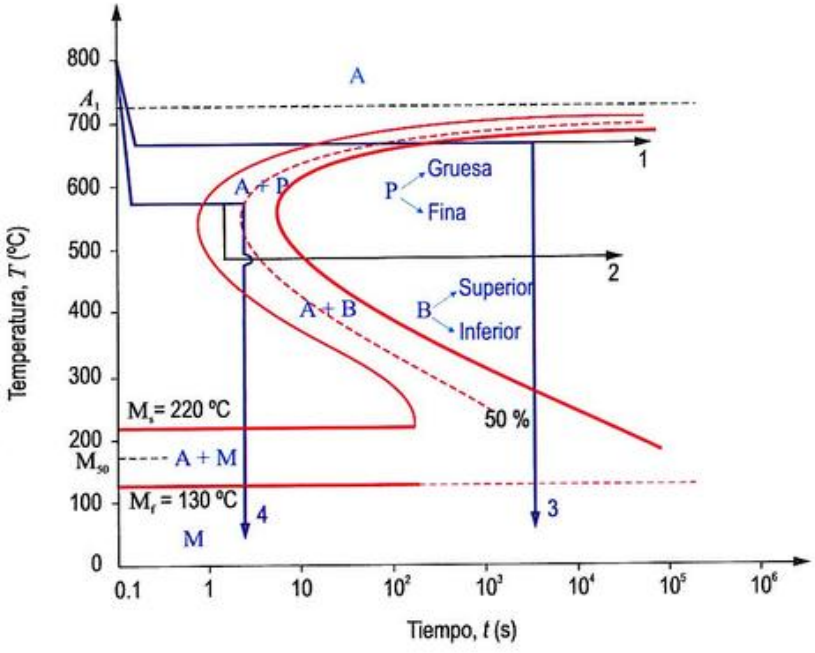
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 12.4

En la siguiente figura, se representa el diagrama TTT de un acero no aleado del 0.8 % C, junto con varios tratamientos térmicos.

a) Indique los microconstituyentes que se obtendrían con cada uno de los tratamientos térmicos propuestos.

b) Dibuje el tratamiento necesario para obtener una microestructura compuesta por 50 % P_{fina} + 25 % $B_{inferior}$ + 15 % M + 10 % A_{ret}.



Mo, W, V, Ti, etc.) adelantan la curva de la bainita y retrasan la de la perlita. El motivo es que para que se pueda formar perlita es necesario que se forme cementita (Fe_3C), y esto se ve dificultado si el carbono no está libre, sino que está combinado con otros elementos formando carburos. Si, por el contrario, se añaden elementos que se disuelven en la red de Fe (como el Si, Ni, Cu, Al, etc.), estos retrasarán la zona bainítica.

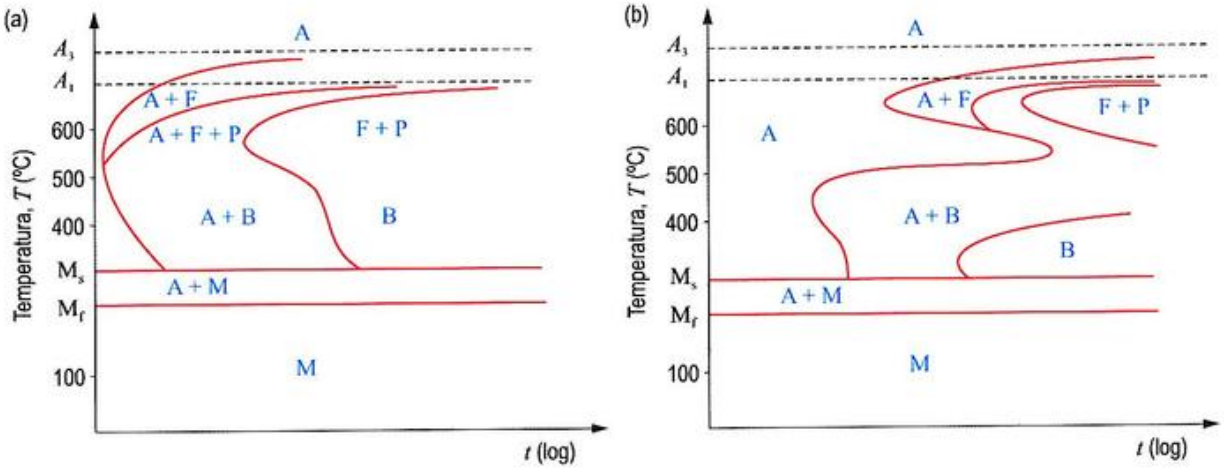


Figura 12.22. Esquema de diagramas de transformación isotérmica donde se evidencian los efectos de los elementos aleantes para: (a) un acero eutectoide al carbono (Fe-0.40C-0.70Mn) y (b) el mismo acero cargado de elementos de aleación (Fe-0.40C-0.70Mn-0.25Si-0.80Cr-1.80Ni-0.25Mo).

Diagrama TTT de aceros hipo e hipereutectoides

Todo lo relativo al diagrama TTT de aceros al carbono eutectoides es perfectamente aplicable para el caso de aceros hipo e hipereutectoides. Así pues, nos limitaremos a señalar las principales características diferenciadoras de los diagramas TTT de los aceros con composiciones inferiores o superiores a la eutectoide.

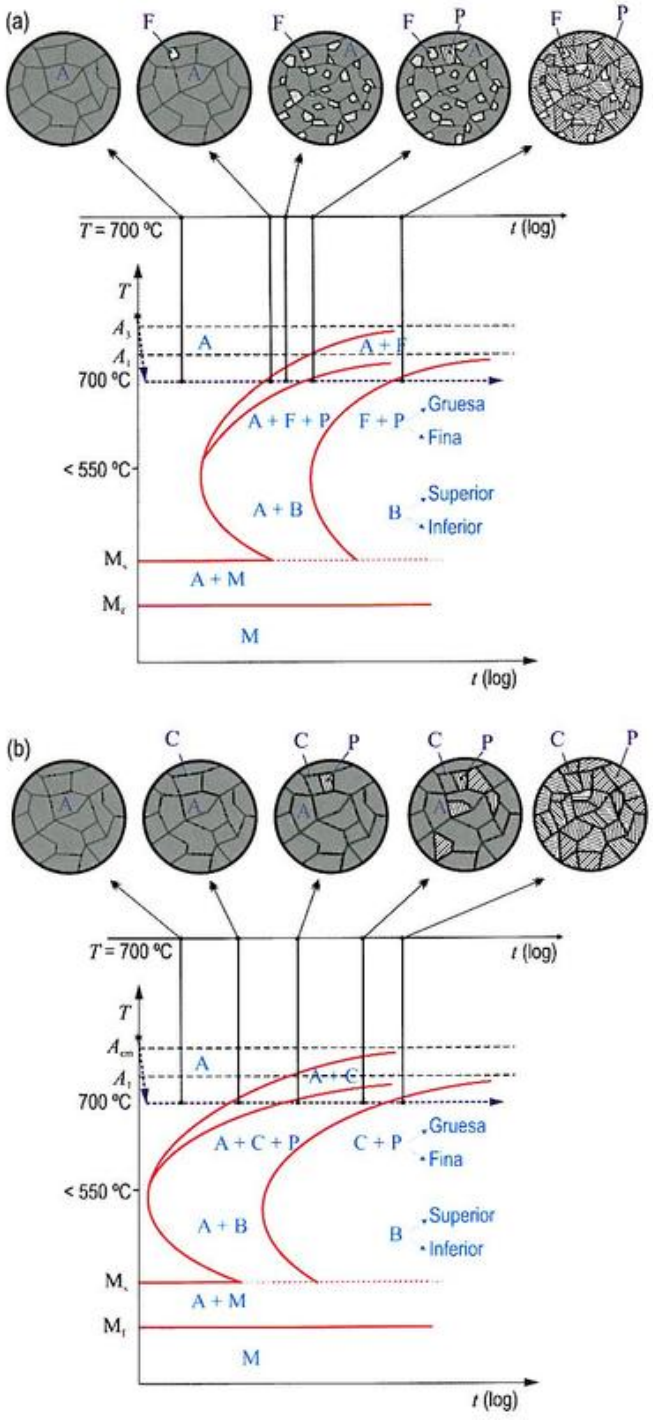


Figura 12.23. Esquemas de los diagramas TTT de un acero al carbono (a) hipoeutectoide y (b) hipereutectoide. Se incluyen las evoluciones microestructurales de muestras de ambos materiales tratadas isotérmicamente a 700 °C.

Durante el enfriamiento de equilibrio de los aceros al carbono hipoeutectoides, la austenita comienza a transformarse en ferrita preeutectoide cuando la temperatura baja de A_3. Esta fase ferrítica permanecerá como tal, sin cambios, durante cualquier tipo de enfriamiento posterior. La transformación de austenita en ferrita preeutectoide es un proceso que requiere difusión y se refleja en el diagrama TTT, como no podía ser de otro modo, mediante una nueva curva (Figura 12.23a). Posteriormente, el remanente de austenita sin transformar se convertirá en perlita al descender la temperatura por debajo de A_1. Para enfriamientos por debajo de la «nariz» del diagrama, la austenita se transformará directamente en bainita, sin aparición de ferrita preeutectoide. Además de esto, la diferencia más destacable con el diagrama TTT de los aceros eutectoides es la mayor proximidad de las curvas al eje de ordenadas (la «nariz» está más cerca del eje de temperaturas).

Para el caso de un acero al carbono hipereutectoide, previamente a la transformación perlítica, al bajar la temperatura por debajo de A_{cm}, se produce una transformación parcial de austenita en cementita preeutectoide (C). El inicio de esta transformación con difusión se marca en los diagramas TTT mediante una nueva curva asintótica a la isoterma A_{cm} (Figura 12.23b). Al igual que en los aceros hipoeutectoides, los tratamientos a temperaturas por debajo de la «nariz» de la curva dan lugar a la aparición de bainita sin que llegue a formarse, en este caso, cementita. En los aceros al carbono hipereutectoides, las curvas de transformación del diagrama TTT están tan próximas al eje de temperaturas que se hace muy difícil que estos puedan ser templados.

Diagramas de enfriamiento continuo de los aceros

A poco que se piense, la viabilidad económica de los tratamientos isotérmicos se revela como muy escasa. El coste de energía se multiplica, ya que no solo necesitamos mantener un horno a la temperatura de austenización, sino también otro horno a la temperatura a la que deseemos realizar el tratamiento isotermo. Por otra parte, las piezas han de permanecer en este último horno durante tiempos muy prolongados hasta que se completen las transformaciones, lo que retrasa el tratamiento de nuevas piezas. En definitiva, salvo en casos muy concretos, los tratamientos térmicos industriales no son *isotermos*, sino de *enfriamiento continuo*. Pero, entonces, ¿para qué valen los diagramas TTT?

La primera cuestión que debe plantearse es si es posible utilizar los diagramas TTT para predecir la evolución microestructural de aceros que han sufrido un enfriamiento continuo, es decir, si es válido superponer curvas de enfria-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

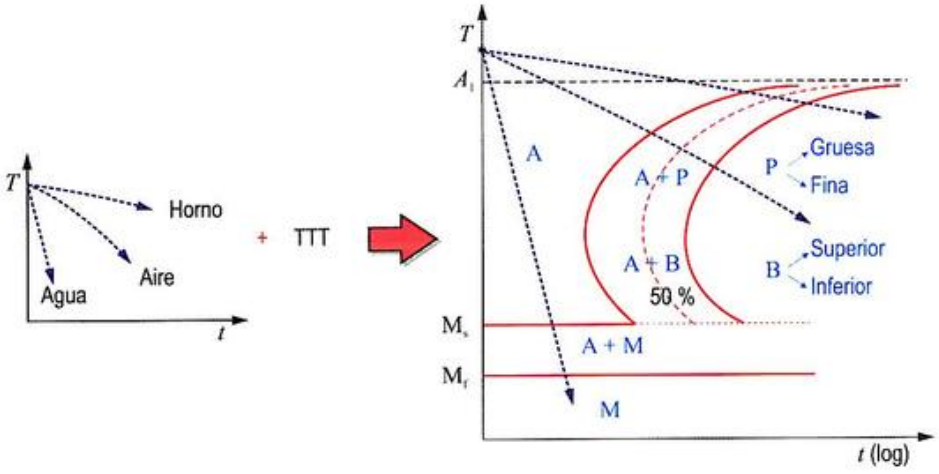


Figura 12.24. Superposición de curvas de enfriamiento continuo (con distintos ritmos de enfriamiento) sobre el diagrama TTT de un acero al carbono eutectoide.

miento continuo sobre un diagrama TTT (Figura 12.24). En teoría, esto supone una incongruencia ya que estaríamos usando curvas de enfriamiento continuo en diagramas que se han obtenido isotérmicamente. Si lo que se desea es predecir la evolución microestructural de una muestra enfriada de modo continuo, en rigor, deberían emplearse otras representaciones construidas a partir de enfriamientos continuos de multitud de muestras con la misma composición que la de interés. Las representaciones así obtenidas se denominan **diagramas TC** (de Transformación Continua)[21].

En cualquier caso, los diagramas TTT son más exactos que los TC debido a que su determinación es más sencilla. Uno de los motivos principales es que la temperatura es constante para todo el volumen de las piezas empleadas durante la construcción de diagramas TTT, mientras que no ocurre lo mismo en el caso de la determinación de diagramas TC. La existencia de gradientes térmicos se traduce habitualmente en una distribución de fases y microconstituyentes a lo largo de la sección de las piezas, lo que complica enormemente la determinación de los cambios que en todos ellos se producen a medida que desciende la temperatura.

Por otra parte, los tratamientos isotermos favorecen los movimientos difusivos al permanecer la temperatura constante (a un valor elevado) en todo momento. Por el contrario, el descenso térmico de los enfriamientos continuos hace que la difusividad de los elementos que migran disminuya paulatinamente. Así pues, las transformaciones de fase que involucran procesos difusivos tardarán más en producirse para enfriamientos continuos, lo que se manifiesta como un desplazamiento de las curvas del diagrama TC, hacia tiempos mayores y temperaturas más bajas, con respecto a las líneas del diagrama TTT del mismo acero (Figura 12.25). Las transformaciones de fase que se generan sin difusión, como la martensítica, no sufren estos retrasos y, por tanto, las temperaturas M_s y M_f coinciden para ambos tipos de diagramas.

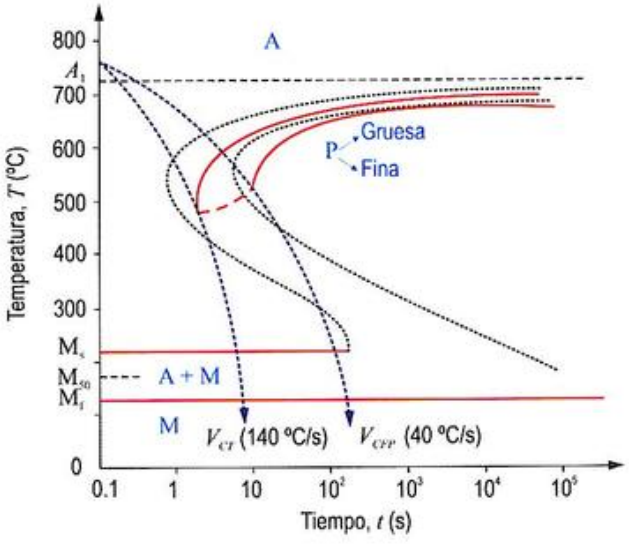


Figura 12.25. Superposición de los diagramas reales TTT (línea discontinua negra) y TC (línea roja) de un acero eutectoide al carbono. Se han incluido la velocidad crítica de temple, V_{CT}, y la velocidad crítica de formación de perlita, V_{CFP} (velocidades de enfriamiento superiores a la primera producen aceros con estructura únicamente martensítica, mientras que velocidades inferiores a la segunda generan aceros totalmente perlíticos).

Hay, además, otra importante diferencia entre los diagramas TTT y TC de los aceros al carbono y es que, mediante enfriamiento continuo, la transformación bainítica está inhibida. Pequeños contenidos de elementos de aleación vuelven

[21] En inglés, CCT de *Continuous Cooling Transformation*.

a hacer posible la aparición de bainita por enfriamiento continuo, tal y como veremos un poco más adelante.

Llegados a este punto, estamos en condiciones de señalar una de las principales utilidades de estos diagramas: conocer cuál es la velocidad de enfriamiento mínima a la que es necesario enfriar un acero para lograr un **temple perfecto**, es decir, para obtener una estructura formada únicamente por martensita.

Como se aprecia en la Figura 12.25, la velocidad ha de ser lo suficientemente alta como para que el camino térmico atraviese la línea M_s y se evite, además, el atravesar la línea curva que marca el inicio de las transformaciones perlítica y bainítica (si la hubiese). La línea de enfriamiento tangente a esta curva, desde la temperatura de austenización, marca la velocidad mínima de enfriamiento para conseguir un temple perfecto. Esta velocidad se denomina **velocidad crítica de temple** (V_{CT}).

Según se ha indicado anteriormente, las posiciones de las curvas y de las líneas M_s y M_f del diagrama TTT dependen de la composición del acero. Cuanto más alto sea su contenido en elementos de aleación, más alejadas estarán las curvas del eje de ordenadas, es decir, menor será su velocidad crítica de temple. Esto ha de desterrar la idea, muy instaurada, de que para templar un acero, necesariamente, hay que sumergirlo en un líquido, esto es, someterlo a un enfriamiento muy brusco. En general, esto es así, pero todo dependerá de la composición de dicho acero. Existen aceros en los que el contenido de elementos de aleación es tan elevado, es decir, tienen sus curvas TTT y TC tan desplazadas hacia la derecha, que su velocidad crítica de temple es inferior a la velocidad que se consigue enfriando las piezas al aire. Estos aceros, denominados **autotemplables**, se templan sacándolos del horno y dejándolos enfriar al aire, es decir, haciendo lo que hasta ahora conocíamos como un *normalizado*.

En la Figura 12.25, también puede observarse una curva de enfriamiento correspondiente a la velocidad crítica de formación de perlita. Para enfriamientos más lentos que el indicado por esta, la transformación de A en P se completará al atravesarse la línea de final de transformación, por lo que la estructura resultante será únicamente perlítica. Por el contrario, enfriamientos más rápidos permiten que, al disminuir la temperatura, la austenita se transforme en estructuras distintas a la perlítica.

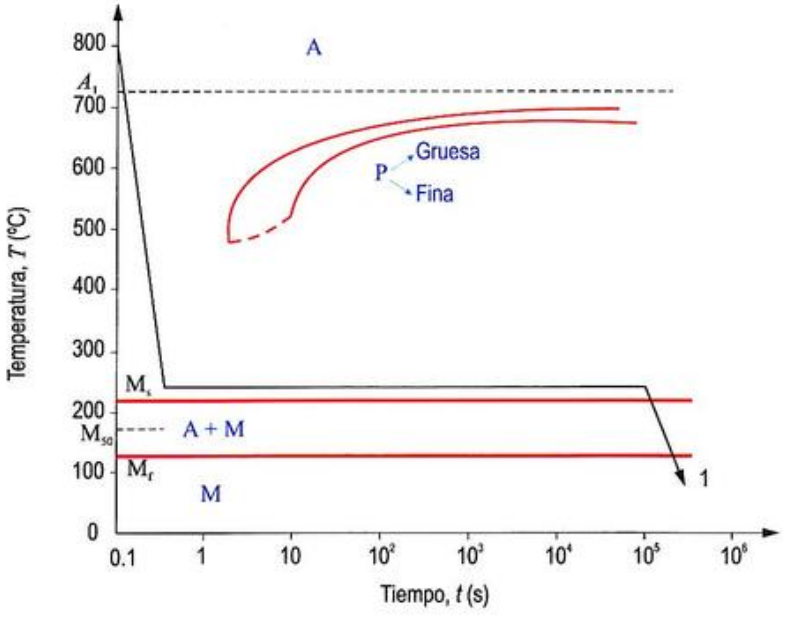
Ejercicio resuelto 12.5

Dado el diagrama TC de un acero no aleado del 0.8 % C:

a) Dibuje un tratamiento continuo que permita obtener un acero con el 30 % P + el 70 % M.

b) Indique los microconstituyentes que se obtendrían tras realizar el tratamiento designado por 1 en la figura.

c) Explique qué sucedería si, tras el tratamiento del apartado anterior, se calentase el acero hasta los 600 °C y se mantuviese esta temperatura durante 15 h.



© Ediciones Paraninfo

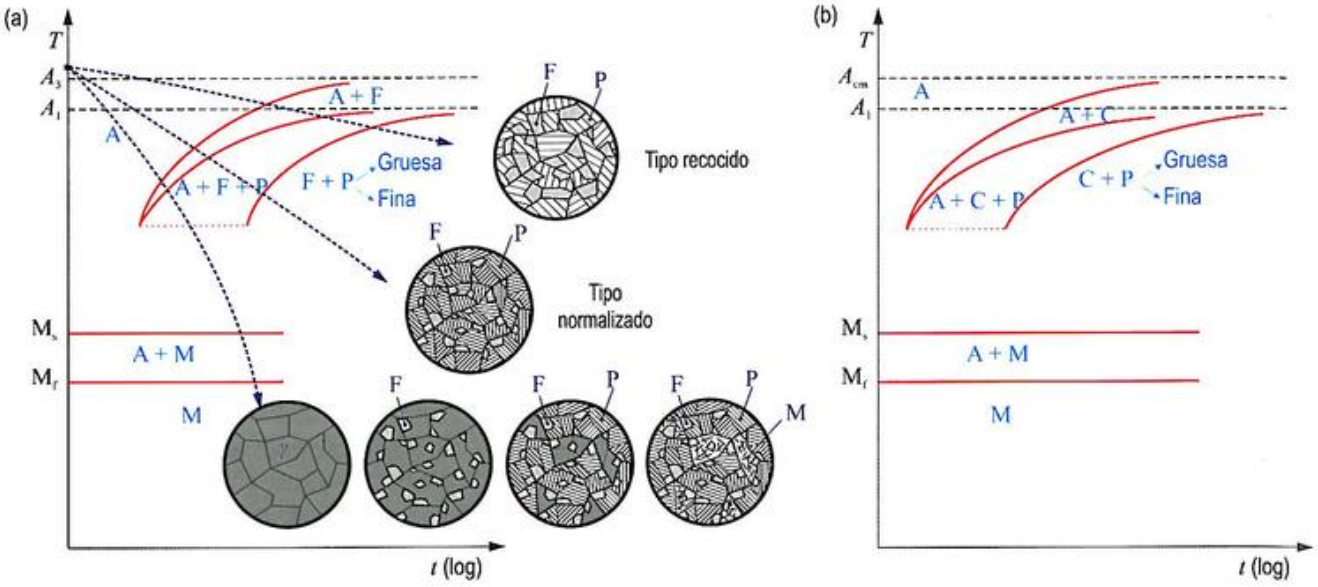


Figura 12.26. Esquemas de los diagramas TC de aceros al carbono (a) hipoeutectoides y (b) hipereutectoides. En el primero de ellos se han incluido, además, las microestructuras resultantes de algunos enfriamientos continuos.

Los diagramas TC de aceros al carbono hipo e hipereutectoides (Figura 12.26) contienen, además, tal y como sucedía con los diagramas TTT, curvas que señalan los inicios de las transformaciones preeutectoides. La evolución de austenita a ferrita preeutectoide en los aceros hipoeutectoides se indica con una curva que tiende asintóticamente a A_3, mientras que la aparición de cementita en red en los aceros hipereutectoides está marcada con una curva asintótica a A_{cm}.

Los diagramas TC de aceros aleados (Figura 12.27) se parecen también a sus correspondientes diagramas TTT y muestran todas las características que hemos visto anteriormente para estos diagramas. Recuérdese que el carbono y los elementos de aleación desplazan las curvas del diagrama, produciendo también la separación de las regiones de transformación perlítica y bainítica (observe que este microconstituyente sí aparece en los diagramas TC de aceros aleados). De hecho, como también se ha comentado al estudiar los diagramas TTT, una de la razones para alear los aceros es la de facilitar la formación de martensita, al reducir su velocidad crítica de temple (V_{CT}).

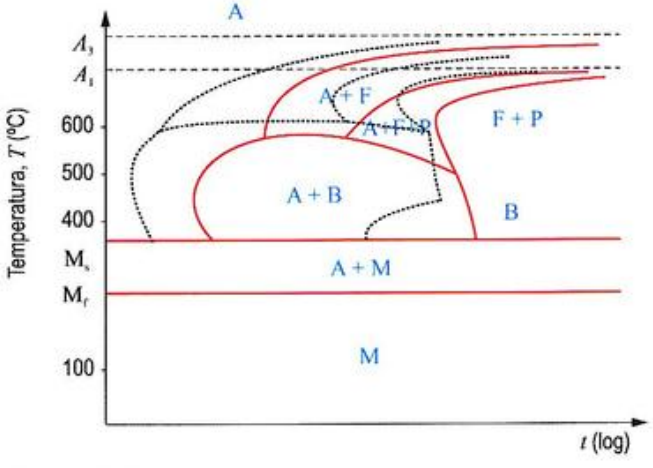


Figura 12.27. Esquema de los diagramas TTT (línea discontinua negra) y TC (línea roja) del mismo acero aleado de composición aproximada del 0.4C-1.0Cr-0.16Mo.

También debe tenerse en cuenta que en el caso de piezas gruesas, la superficie se enfriará a mayor velocidad que el centro, pudiendo suceder que en la superficie se forme martensita, pero no en su interior (si el acero fuese hipoeutectoide, podría encontrarse ferrita, perlita y bainita en diferentes proporciones). La mencionada diferencia entre superficie e interior en piezas gruesas puede dar lugar a la aparición de las denominadas *grietas de temple*. La superficie, templada, se transforma a martensita, sufriendo una expansión de volumen respecto a la austenita, mientras que el interior, que aún no se ha transformado, disminuye su volumen al enfriarse, lo que origina tensiones mecánicas que darán lugar al agrietamiento. Dicho problema será tanto más probable cuanto mayor sea la diferencia de temperatura entre la superficie y el interior, de donde se desprende que los temples deberán realizarse a la velocidad más lenta posible con objeto de minimizar los gradientes de temperatura entre diferentes zonas de la pieza, siempre sin vulnerar el objetivo de templar la pieza completa. En cualquier caso, la adición de elementos de aleación disminuye la V_{CT} (desplaza las curvas TC hacia la derecha) facilitando que piezas gruesas puedan ser templadas completamente. Otra posible solución para este problema es realizar tratamientos como el *martempering* o el *austempering*, que, junto con otros tratamientos en masa especiales, se describen en la Nota 12.2.

Para concluir, volvamos a la cuestión que planteábamos al inicio de este apartado, ¿para qué sirven los diagramas TTT? La respuesta es más simple de lo que *a priori* pudiera parecer, pero a la vez resulta muy complicada de justificar. Aun cuando, en rigor, no es correcto superponer curvas de enfriamiento continuo sobre diagramas TTT para predecir las transformaciones que van a tener lugar en una muestra, sorprendentemente, los errores que se cometen son pequeños, debido a que los diagramas TTT y TC de un mismo acero suelen ser muy similares. Esto quiere decir que es posible utilizar diagramas TTT para predecir, sin demasiado error, el comportamiento de muestras enfriadas de modo continuo. La única salvedad es el caso de los aceros al carbono, en los que, como hemos indicado, se inhibe la transformación bainítica si son sometidos a enfriamiento continuo.

12.2.2. El diagrama estable Fe-C: fundiciones

Si partiéramos siempre de aleaciones de hierro y carbono, sin ningún otro elemento de aleación, y se realizasen los enfriamientos de manera extraordinariamente lenta, comprobaríamos que las evoluciones microestructurales de las muestras no obedecerían al *diagrama Fe-Fe$_3$C* de la Figura 12.1, sino que se regirían por el diagrama que aparece representado en la Figura 12.28, y que se denominará *diagrama Fe-C*. Las diferencias son pequeñas cuando los contenidos de carbono son bajos, pero se hacen importantes a medida que el porcentaje de carbono aumenta (Figura 12.28). La razón ya la hemos expuesto anteriormente: si los enfriamientos son muy lentos, y más aún si los contenidos de carbono son elevados, el carbono «prefiere» la forma libre (en la forma alotrópica de grafito) antes que combinarse con el hierro para formar el compuesto cementita.

Lógicamente, esta «preferencia» del carbono obedece a aspectos relacionados con la energía libre. En la Figura 12.29, se muestran las curvas de energía libre correspondientes a las fases austenita, cementita y grafito en función del contenido de carbono. Puede observarse claramente que, para contenidos altos de carbono, la fase más estable (la de menor energía libre) es el grafito y no la cementita. Pero la Figura 12.29 también permite entender por qué las diferencias entre las líneas de los diagramas Fe-Fe$_3$C y Fe-C son como son, esto es, por qué la solubilidad del carbono en la fase γ es más baja en el diagrama Fe-C que en el diagrama Fe-Fe$_3$C. La solubilidad del carbono en la austenita corresponde al punto de tangencia de las tangentes comunes trazadas entre las curvas de energía libre de la austenita, por un lado, y el grafito o la cementita, por otro. Dado que la curva del grafito es inferior, el punto de tangencia se produce a un menor contenido de carbono.

Así pues, podemos decir que el diagrama Fe-C es un diagrama de equilibrio estable, porque todas las fases que en él aparecen son verdaderamente de equilibrio estable. El enfriamiento lento de una aleación de hierro y carbono es uno de los modos mediante los que se promueve la **grafitización** (esto es, la formación de grafito en lugar de cementita). Por

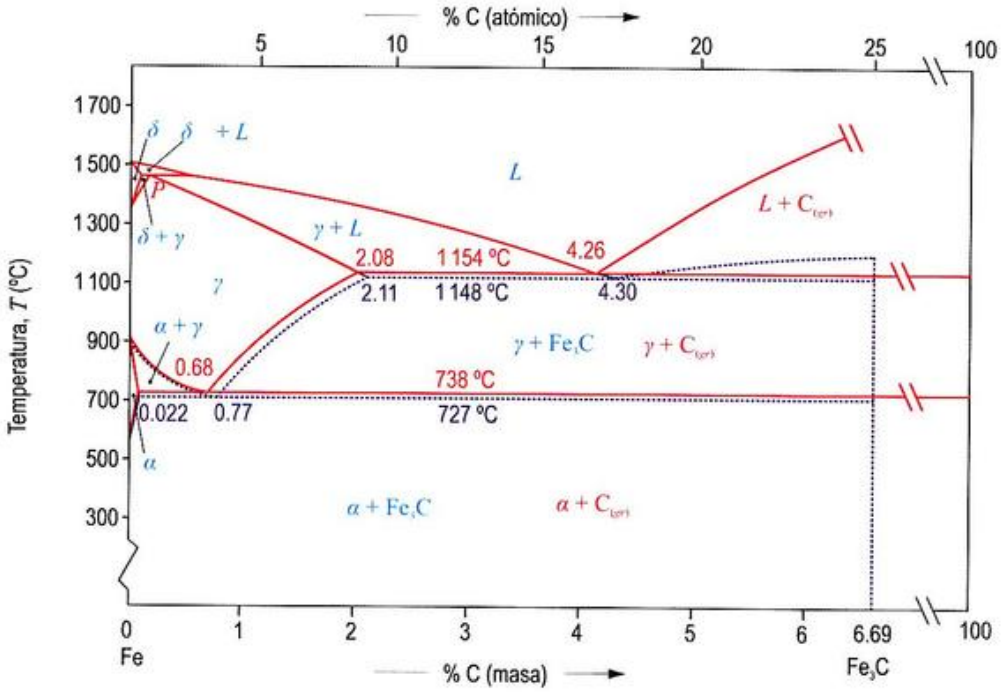


Figura 12.28. Diagramas Fe-C (en línea continua roja) y Fe-Fe$_3$C (en línea discontinua azul), superpuestos para facilitar su comparación.

© Ediciones Paraninfo

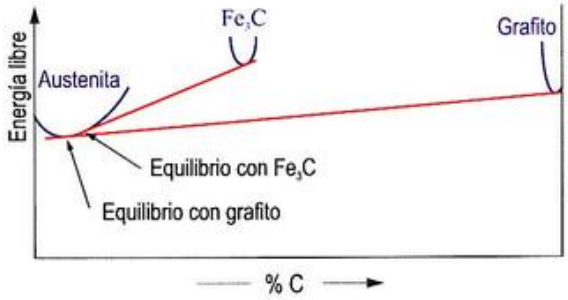


Figura 12.29. Curvas de energía libre para las fases austenita, cementita y grafito en función de sus contenidos de carbono. Los puntos de tangencia de las tangentes comunes trazadas determinan la solubilidad del carbono en las distintas fases.

tanto, en el caso de que se realicen enfriamientos lentos y/o si los contenidos de carbono son muy altos, el material tiende a evolucionar según el diagrama estable Fe-C y aparecerán las fases estables ferrita (α) y grafito, ($C_{(gr)}$). Si el enfriamiento se realiza a mayores ritmos, la tendencia es a evolucionar según el diagrama metaestable Fe-Fe_3C, con lo cual se formará, preferentemente, cementita en lugar de grafito.

La tendencia a la formación de grafito en lugar de la cementita (tendencia a la *grafitización*) se ve favorecida también por: (1) altos contenidos de silicio (también de níquel y de fósforo), (2) la exposición prolongada a altas temperaturas, y (3) la ausencia de elementos formadores de carburos, como el Cr, el Mo, etc.

Todos estos aspectos hacen que las fundiciones presenten un variadísimo repertorio de microestructuras, en función de las cuales se clasifican. Para el estudio de estas microestructuras, resulta muy útil dividir la parte de interés del diagrama Fe-C (hasta aproximadamente un 4.5 % C) en tres regiones (marcadas como I, II y III en la Figura 12.30). Los ritmos de enfriamiento entre las diferentes zonas, favorecerán o no la aparición de grafito, cementita e incluso martensita (en caso de enfriamientos muy severos), condicionando la microestructura de la fundición y, por tanto, el tipo al que pertenece.

Tal y como se muestra en el esquema de la Figura 12.31, hay cuatro tipos principales de fundiciones: *blancas*, *maleables*[22], *grises* y *nodulares*[23]. En dicho esquema, se indica la morfología del grafito —en caso de que aparezca—, el diagrama de fases aplicable y el ritmo de enfriamiento que es necesario aplicar en cada región para obtenerla. En los siguientes apartados, analizaremos cada una de ellas, haciendo hincapié en sus características microestructurales, que son las que determinan sus propiedades macroscópicas y permiten identificarlas sin error.

[22] También llamadas *dúctiles*.
[23] También llamadas *esferoidales*.

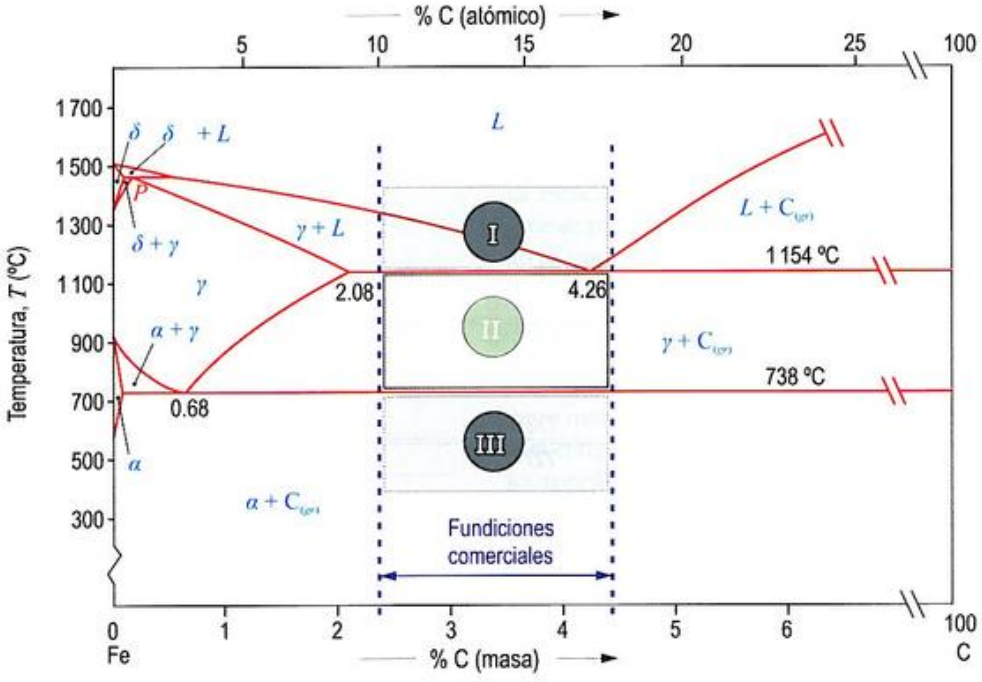


Figura 12.30. División del diagrama Fe-C en tres zonas designadas como I, II y III y rango de variación habitual del contenido de carbono en las fundiciones comerciales. Contenidos superiores al 4.5 % de carbono conducen a una presencia de grafito tan importante que repercute muy negativamente en las propiedades mecánicas de la fundición.

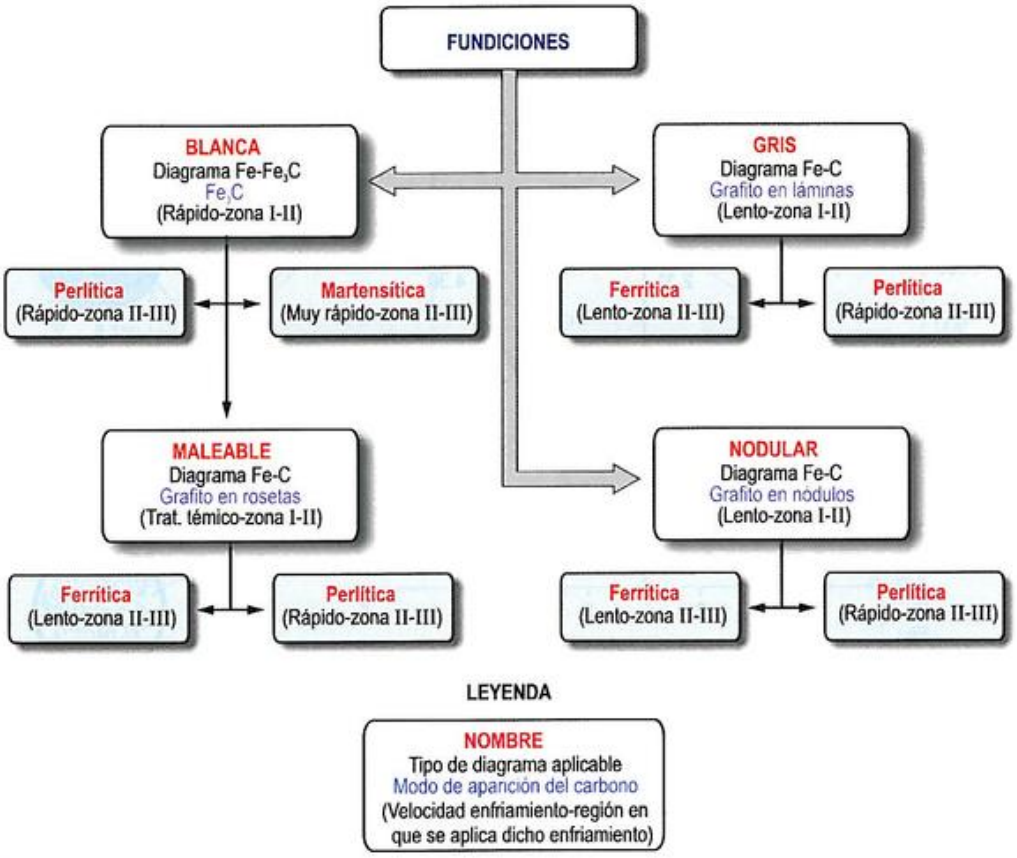


Figura 12.31. Clasificación de las principales fundiciones férreas con información del diagrama rector, morfología del carbono y régimen de enfriamiento que las genera.

Fundiciones blancas

Estas fundiciones no se diferencian demasiado de un acero puesto que en su microestructura no aparece grafito y por ello, a menudo, son consideradas como aceros hipereutectoides. Para dificultar la presencia de grafito, se reduce el contenido en Si y las aleaciones se enfrían con cierta rapidez (un modo indirecto de aumentar la tasa de enfriamiento es reduciendo el tamaño y/o la sección de las piezas a fabricar, o solidificándolas en un molde con mayor tasa de transferencia térmica; por ejemplo, empleando un molde metálico en lugar del habitual molde de arena húmeda).

Durante su enfriamiento desde el estado líquido, comienza a solidificar la austenita (γ), que, por formarse directamente a partir de líquido, adopta generalmente una morfología dendrítica (Figura 12.32a)[24]. Una vez se alcanza la temperatura eutéctica (1 148 °C), según el diagrama monoestable, el líquido restante se transforma en el microconstituyente eutéctico $\gamma + Fe_3C$, conocido como *ledeburita*. La elevada temperatura de formación del eutéctico favorece su divorcio (Apartado 9.2.3 del Capítulo 9), lo que da lugar a que la austenita eutéctica se combine con la preeutéctica y resulte una estructura formada por dendritas de austenita en una matriz de cementita. Posteriormente, durante la transformación eutectoide (727 °C), la austenita da lugar a perlita. De modo que, a temperatura ambiente, la estructura de las **fundiciones blancas perlíticas** (nombradas, a menudo, simplemente como **fundiciones blancas**) consta de una matriz de cementita en la que se distribuye perlita, confinada en las regiones dendríticas de la austenita previa (Figura 12.32b). En caso de que desee obtenerse un material con aún mayor *dureza* y *resistencia al desgaste*, la fundición puede someterse a un enfriamiento severo (temple) a partir de la región II, lo que da lugar a las conocidas como **fundiciones blancas martensíticas**.

Las fundiciones blancas se caracterizan por su alta dureza y resistencia al desgaste, siendo sumamente quebradizas y difíciles de mecanizar. La fragilidad y falta de *maquinabilidad*[25] limita su uso industrial, quedando reducido su empleo

[24] Advierta que en un acero de alto contenido en carbono, esta morfología estará ausente debido a su muy distinto proceso de fabricación.

[25] La *maquinabilidad* o *mecanizabilidad* es la capacidad de un material para ser mecanizado, esto es, de ser trabajado con máquinas, para darle forma. No se sorprenda, el término está aceptado por la RAE.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

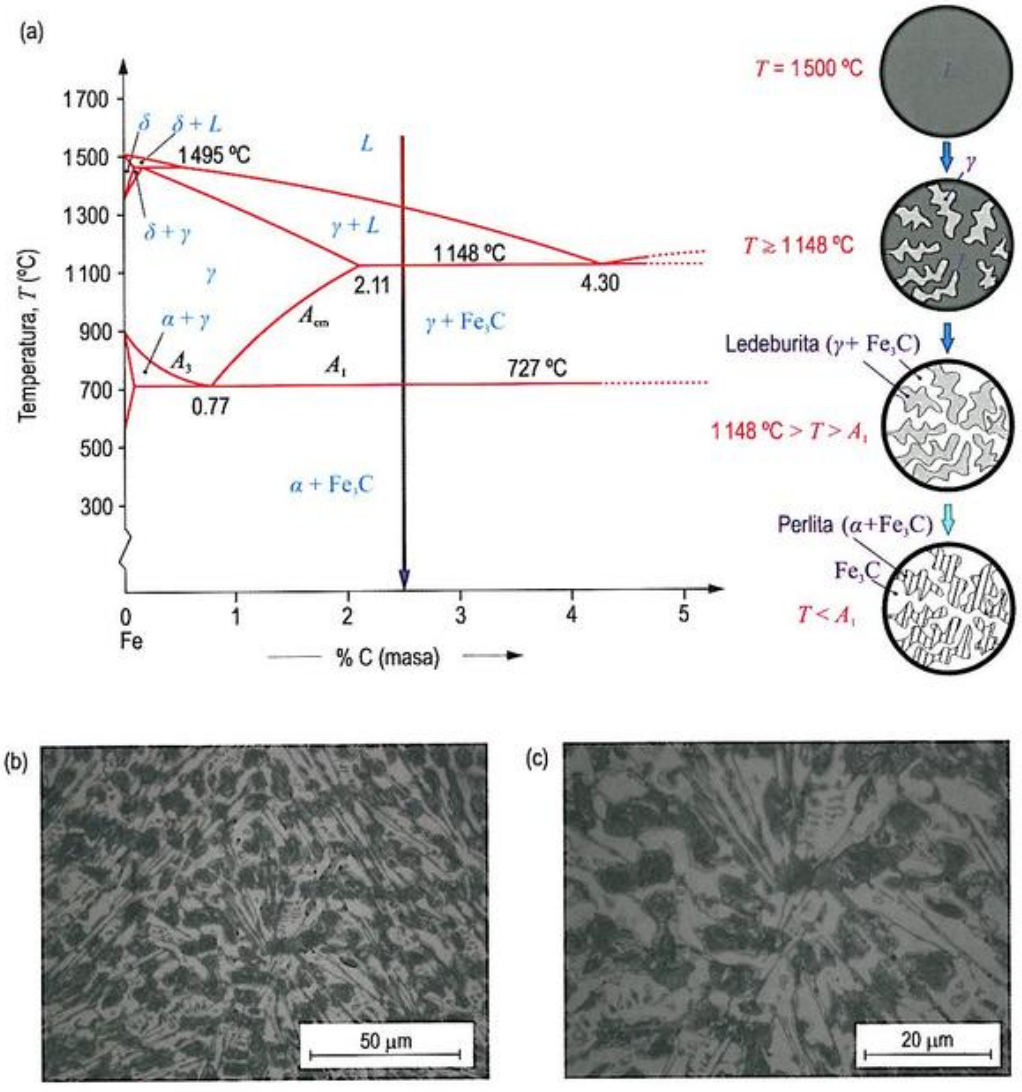


Figura 12.32. (a) Evolución microestructural durante el enfriamiento rápido de una fundición blanca del 2.5 % C. (b) y (c) Micrografías del material a temperatura ambiente y diferentes aumentos.

a aquellos casos en los que no se requiere ductilidad, como, por ejemplo, en las camisas interiores de las hormigoneras, molinos de bolas, en las boquillas de extrusión, etc. Las fundiciones blancas, además, se utilizan como material de partida en la fabricación de otro tipo de fundiciones que se estudiarán más adelante: las **fundiciones maleables**.

Fundiciones grises

En general, las *fundiciones grises* tienen un porcentaje en masa de carbono entre el 2.5 y el 4 %. Suelen añadírseles, además, elementos **grafitizantes** que dificultan la combinación del carbono con el hierro para formar Fe_3C y, por tanto, promueven la aparición de carbono libre en forma de grafito, $C_{(gr)}$. Tanto el Si como el P son elementos grafitizantes y suelen encontrarse en las fundiciones grises en porcentajes que oscilan entre el 0.5 y el 3.5 % para el caso del Si, y entre el 0.8 y el 1.5 % para el P.

En cuanto a la evolución microestructural de las fundiciones grises, durante su enfriamiento, entre la línea de líquidus y la correspondiente a la transformación eutéctica (Figura 12.33a), comienza a formarse austenita (γ). A la temperatura eutéctica, el líquido remanente se transforma en el eutéctico divorciado $\gamma + C_{(gr)}$, donde el grafito aparece en forma de laminillas curvadas. Posteriormente, el control del ritmo de enfriamiento durante la transformación eutectoide permite obtener fundiciones grises con diferentes propiedades. Hay que tener en cuenta que el enfriamiento lento y la presencia de elementos grafitizantes promueven la aparición de grafito en detrimento de la formación de cementita. Por esto, si el enfriamiento en la zona de la transformación eu-

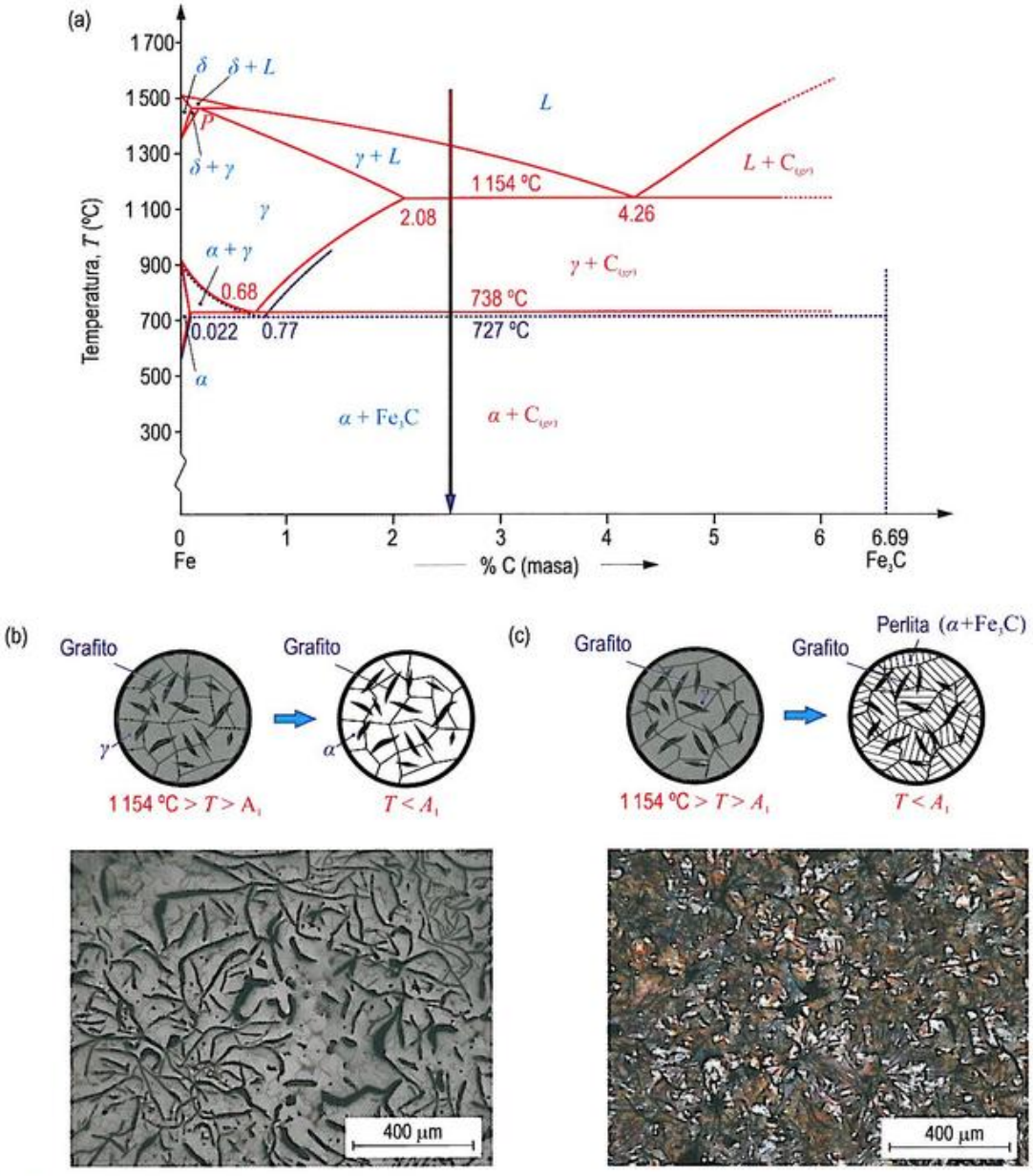


Figura 12.33. (a) Fundición del 2.5 % C marcada sobre el diagrama de fases. (b) Evolución microestructural y micrografía a temperatura ambiente de una fundición del 2.5 % C obtenida por enfriamiento lento *(fundición gris ferrítica)* y (c) obtenida por enfriamiento rápido *(fundición gris perlítica)*.

tectoide es lento (Figura 12.33b), se favorece que la fase γ se transforme en $\alpha + C_{(gr)}$. El grafito se unirá al que ya se había formado durante la transformación eutéctica, de tal modo que la fundición gris, a temperatura ambiente, estará compuesta por una matriz de ferrita (α) en la que se dispersan laminillas de grafito. Un material con esta microestructura se denomina **fundición gris ferrítica**.

Si, por el contrario, el enfriamiento durante la transformación eutectoide es rápido (Figura 12.33c), se promueve la aparición de la fase metaestable (cementita); es decir, se favorece la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$. Así, la estructura de la fundición estará constituida por una matriz de perlita con laminillas de grafito y, por esto, se denomina **fundición gris perlítica**. La perlita hace que esta fundición tenga una mayor resistencia que las grises ferríticas, pero con el inconveniente de que son menos dúctiles. Mediante enfriamientos con ritmos intermedios entre los que dan lugar a las fundiciones grises perlíticas y ferríticas, pueden obtenerse matrices constituidas por mezcla de ferrita y perlita (**fundiciones grises ferrítico-perlíticas**), que tienen propiedades intermedias entre las puramente perlíticas y las puramente ferríticas. Enfriamientos más rápidos pueden dar lugar a una estructura martensítica.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

En relación a sus propiedades, las fundiciones grises son materiales mucho más baratos que los aceros, son más fácilmente *moldeables*, tienen una muy superior *capacidad de amortiguación* y de *resistencia al desgaste*, y soportan mejor la corrosión atmosférica. Su punto débil es el *comportamiento a tracción* dado que tanto su *resistencia* como su *alargamiento* son muy inferiores a las de los aceros. No obstante, las propiedades antes mencionadas, unidas a su excelente *resistencia a compresión*, hacen de las fundiciones grises un material muy empleado en la industria. Es fácil encontrarlas en los bloques de motores diésel, en cajas de cambio de vehículos pesados, en bloques y cabezas de cilindros de motores de explosión, en bombas hidráulicas, en maquinaria agrícola, etc.

Fundiciones nodulares o esferoidales

Constituyen un tipo de fundición que viene fabricándose desde el año 1943 y que se caracteriza porque el carbono se encuentra en forma esferoidal. Esto se consigue mediante la adición de pequeñas cantidades de Mg (~0.06 %), Ce y otras tierras raras. Además, se ha de asegurar que el contenido de

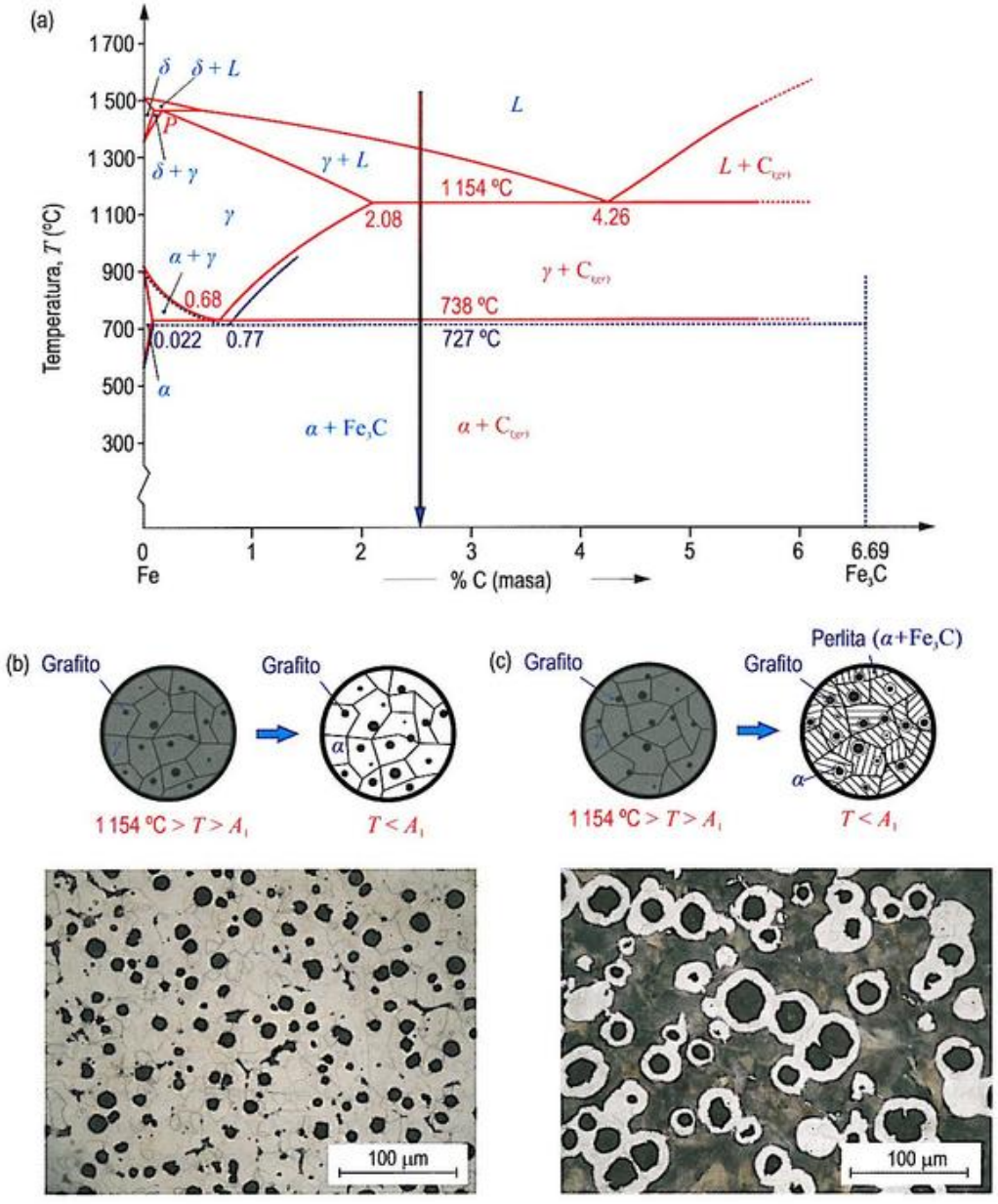


Figura 12.34. (a) Ubicación en el sistema Fe-C de una aleación del 2.5 % C. (b) Evolución microestructural y micrografía a temperatura ambiente de dicha aleación durante el enfriamiento lento conducente a una *fundición nodular ferrítica*, y (c) durante el enfriamiento rápido conducente a una *fundición nodular ferrítico-perlítica*.

S sea inferior al 0.015 %, ya que el Mg tiene gran afinidad por combinarse con el S y, cuando las concentraciones de este son altas, muy probablemente se formará el compuesto MgS. Dado que solo el Mg libre puede actuar como agente nucleante del grafito esferoidal, la formación del compuesto MgS es algo a evitar.

Durante la solidificación del líquido, las transformaciones que se producen en este tipo de fundición son similares a las que ocurren en las fundiciones grises, con la salvedad de que, en las grises, el grafito aparece en forma de laminillas y, en las nodulares, lo hace en forma cuasiesférica. Así, si el enfriamiento en el entorno de la transformación eutectoide es lento, se favorece la reacción $\gamma \rightarrow \alpha + C_{(gr)}$, con lo que resulta una matriz ferrítica sobre la que se distribuye el grafito en forma esferoidal (Figura 12.34b). Por el contrario, si el enfriamiento en dicha zona es rápido, se promueve la transformación $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$, obteniéndose una matriz perlítica con esferoides de grafito. Enfriamientos con ritmos intermedios dan lugar a una matriz ferrítico-perlítica, con una distribución microestructural tan característica que hace que a esta fundición se la conozca con el nombre de *ojo de buey* (Figura 12.34c). Incluso con enfriamientos rápidos que promuevan, *a priori*, la transformación completa de austenita en perlita, también suele aparecer la estructura de *ojo de buey*. Esto se debe a que, a temperatura superior a A_1, la austenita que rodea a los nódulos de grafito está muy empobrecida de C, con lo que solo podrá transformarse en ferrita cuando el material se enfríe.

En las fundiciones nodulares, al encontrarse el carbono en forma esferoidal, la continuidad de la matriz se interrumpe mucho menos que cuando este se encuentra en forma laminar (fundiciones grises), lo que influye en sus propiedades mecánicas. La globulización del grafito da lugar a una mayor *resistencia a la tracción*, *ductilidad* y *tenacidad* y, además, permite una mejor *maquinabilidad*. Tanto es así que las fundiciones nodulares pueden ser empleadas en aplicaciones tan críticas como el sistema de transmisión de los automóviles.

Fundiciones maleables

Se obtienen, mediante tratamiento térmico, a partir de las fundiciones blancas. Aunque pueden distinguirse dos tipos de fundiciones maleables, las **americanas**[26] y las **europeas**, han sido las primeras las más empleadas tradicionalmente. Las fundiciones maleables americanas se obtienen a partir de las fundiciones blancas, aplicándoles un tratamiento térmico que, en esencia, tiene como finalidad promover la descomposición de la cementita (Fe_3C) en austenita (γ) y grafito. Las altas temperaturas del tratamiento ($\approx$ 940 °C), el elevado contenido de carbono del material, así como la presencia de impurezas y de elementos grafitizantes (Si), favorecen dicha descomposición. Lo más característico de estas fundiciones es que en ellas el grafito se agrupa formando pequeños *racimos* o *rosetas*.

El tratamiento térmico que hemos esbozado consta, en realidad, de dos etapas. En la primera de ellas, la fundición blanca se calienta lentamente a una temperatura comprendida entre 840 y 980 °C. Durante este calentamiento, la perlita se transforma en austenita y en grafito al alcanzar la

[26] O también denominadas *de corazón negro*.

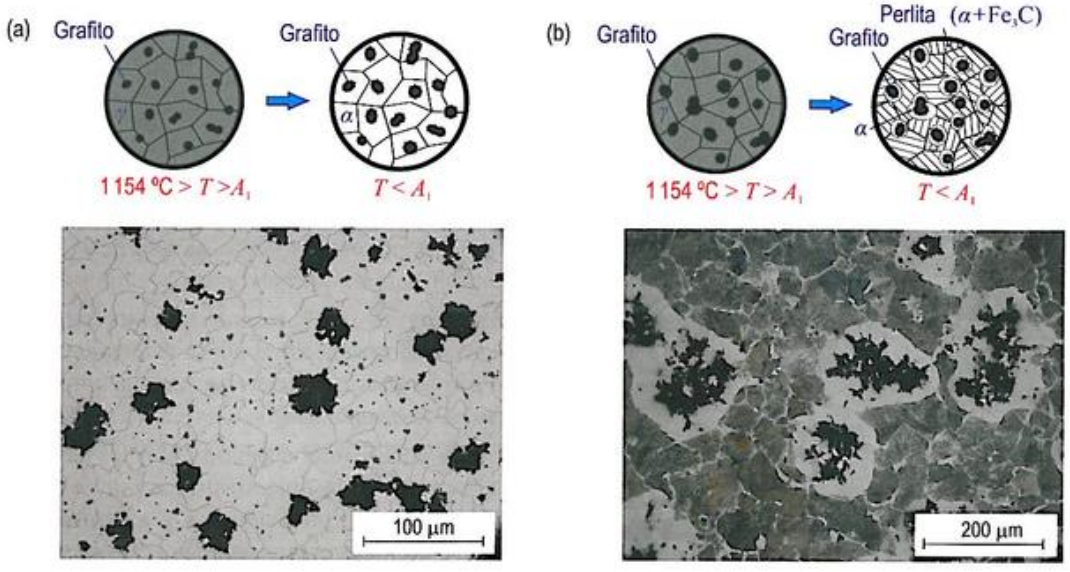


Figura 12.35. Evolución microestructural durante el enfriamiento, (a) lento y (b) rápido, de una fundición maleable del 2.5 % C. La micrografía en (a) corresponde a una fundición *maleable (americana) ferrítica*, y la de (b), a una fundición *maleable (americana) ferrítico-perlítica*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

línea de transformación eutectoide. En la segunda etapa del tratamiento, el material es enfriado hasta temperatura ambiente. Si el enfriamiento es lento, la austenita se transforma en ferrita y grafito, el cual se deposita sobre las *rosetas* de grafito formadas en la etapa previa del tratamiento. La fundición resultante se denomina **maleable (americana) ferrítica** (Figura 12.35a). Realizando un enfriamiento más rápido (normalizado), la reacción eutectoide provoca que la austenita se transforme en perlita y resulte un material con una matriz perlítica en la que se disponen rosetas de grafito, denominado **fundición maleable (americana) perlítica**. Enfriamientos con ritmos intermedios permiten obtener **fundiciones maleables (americanas) ferrítico-perlíticas** (Figura 12.35b)[27].

Las fundiciones maleables reciben este nombre porque su *ductilidad* y, por tanto, su *maleabilidad*[28] son mayores que las de las fundiciones grises. Además, el grafito, al arracimarse, genera menos concentración de esfuerzos que cuando se distribuye en forma de láminas dispersas (en las fundiciones grises). Por ello, la *resistencia a tracción* de las fundiciones maleables suele ser típicamente el doble de la de las fundiciones grises.

Comparando las fundiciones maleables con las nodulares, la ventaja de estas últimas radica en que, normalmente, se obtienen directamente de la fusión sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Además, el grafito nodular tiene una forma más esférica que los aglomerados de grafito, más o menos irregulares, que aparecen en las fundiciones maleables; una sutileza que supone mejores prestaciones mecánicas para las fundiciones nodulares. El desarrollo de las fundiciones nodulares ha mermado el campo de uso de las maleables debido al elevado coste del tratamiento térmico de estas últimas. No obstante, las fundiciones maleables siguen empleándose en la fabricación de pequeños accesorios para tuberías, componentes eléctricos y herramientas para la construcción, principalmente en piezas delgadas, y en aquellas que serán posteriormente galvanizadas.

12.2.3. El sistema Fe-C-Cr

Aunque no abordaremos el estudio detallado de otros sistemas multicomponentes, resulta de especial interés conocer cómo afecta la inclusión de un tercer componente (el Cr) al diagrama hierro-carbono.

En la Figura 12.36, se muestran diferentes secciones seudobinarias del sistema Fe-C-Cr para diferentes contenidos de Cr. Obsérvese que el Cr, que intrínsecamente cristaliza según la estructura CCI, hace aumentar el rango de estabilidad de la ferrita (α y δ), que también es CCI, expandiendo las regiones monofásicas α y δ del diagrama. Advierta, además, que a medida que aumenta el contenido de Cr, la temperatura eutectoide desciende cada vez más y la composición del punto eutectoide (su contenido en carbono, se entiende) se desplaza a la izquierda. (Si, para el 0 % Cr, la $c_{E'} = 0.77$ %, con el 10 % Cr, $c_{E'} \approx 0.4$ %).

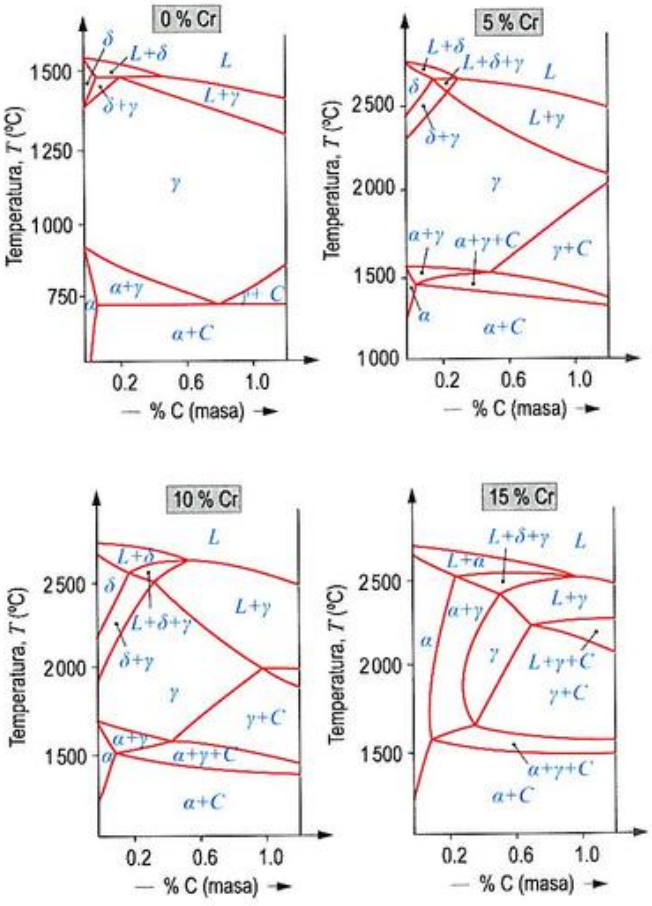


Figura 12.36. Diagramas pseudobinarios del sistema ternario Fe-C-Cr. En todos los casos, la letra *C* representa un carburo, ya sea de hierro o de Cr.

En la Figura 12.37, se muestra cómo altera la temperatura de transformación y el punto eutectoide la presencia de otros elementos de aleación (se incluye también el Cr para que sirva de comparación).

Como puede observarse, no todos los elementos producen el mismo efecto: mientras unos provocan un descenso de la temperatura eutectoide, otros la aumentan. Lo mismo puede decirse de la composición del punto eutectoide. (Fíjese que existe cierta correlación entre los elementos que provocan un aumento de la temperatura eutectoide y los que provocan un descenso de la composición eutectoide).

[27] Al igual que en las fundiciones nodulares, el empobrecimiento en carbono en torno a las rosetas de grafito hace que, para ritmos de enfriamiento rápidos, aparezca una región de ferrita rodeando al grafito.

[28] La *maleabilidad* de un material es la capacidad de experimentar grandes deformaciones permanentes sin sufrir rotura.

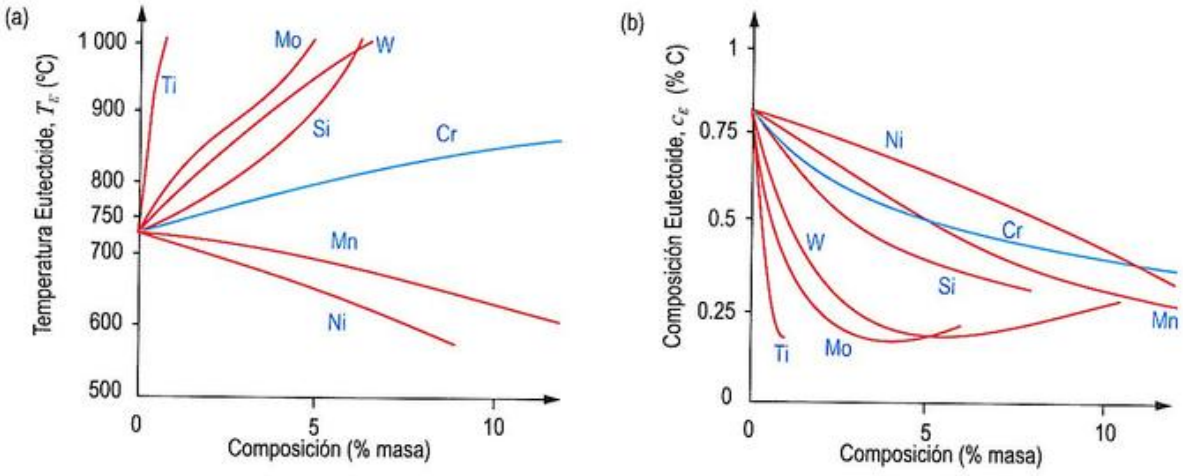


Figura 12.37. Efecto de la adición de distintos elementos de aleación sobre (a) la temperatura eutectoide y (b) la composición eutectoide para el sistema hierro-carbono. (Por composición eutectoide, se entiende el contenido de carbono del punto eutectoide).

12.3. Principales sistemas del aluminio

En poco más de siglo y medio, el aluminio y sus aleaciones han pasado de ser unas perfectas desconocidas a rodearnos completamente en nuestra vida cotidiana, compitiendo seriamente con el acero en muchas aplicaciones estructurales. Si, en 1885, la producción mundial de aluminio no superó las 200 toneladas, en el 2013, alcanzó la friolera cifra de 49.7 millones de toneladas[29].

No cabe duda de que su baja densidad (2.7 g/cm^3 frente a los 7.8 g/cm^3 del acero) hace que sea prioritaria su aplicación al transporte, sobre todo al aeroespacial[30]. A esto hay que añadir sus buenas *conductividades térmica* y *eléctrica*, su gran *resistencia a la corrosión* y las singulares propiedades mecánicas de sus aleaciones, superiores incluso a las de muchos aceros.

Al igual que los aceros, la familia de las aleaciones de aluminio es vasta y, mediante la combinación adecuada de sus aleantes (Cu, Mn, Si, Mg, Zn o Li, principalmente), es posible obtener una amplia variedad de propiedades, destinadas a usos muy específicos.

Pero aquí no pretendemos describir pormenorizadamente los diferentes tipos y familias de las aleaciones del aluminio (vea la Nota 12.3 para hacerse una idea), sino analizar, de forma genérica, de dónde provienen sus excelentes propiedades mecánicas (las más relacionadas con la microestructura y, por ende, con los diagramas de equilibrio). Nuestra inquietud emana del hecho de que no son obvias las vías por las que pueden mejorarse las propiedades del aluminio aleado (principalmente, su *resistencia*, *dureza* y *tenacidad*). Por un lado, y a diferencia de otros materiales como los aceros, las aleaciones de aluminio no presentan transformaciones polimórficas, por lo que no es posible mejorar sus propiedades mecánicas mediante tratamientos que aprovechen dichas transformaciones. Para entender esto mejor, hay que pensar en el acero, aleación que sufre una transformación polimórfica $\gamma \leftrightarrow \alpha$. La transformación eutectoide asociada al paso de austenita (γ) a ferrita (α) posibilita, como se ha descrito en la primera parte de este capítulo, que partiendo de un punto de la región austenítica pueda transformarse por completo su microestructura (y, en paralelo, sus propiedades macroscópicas) en otra u otras fases diferentes. Este tipo de tratamientos en los que no queda rastro de la fase sólida de partida se denominan **tratamientos de transformación total**.

Por otro lado, y a diferencia también de lo que sucede con otras aleaciones como el acero, las aleaciones de aluminio no se endurecen con enfriamientos bruscos. Las altas tasas de enfriamiento no generan fases metaestables de elevada dureza, como la *martensita* en los aceros. (Obviamente, si las tasas de enfriamiento son enormes, llegarían a conseguirse materiales amorfos, pero estas tasas no son las habituales en la industria).

Así pues, ¿cómo es posible endurecer una aleación de aluminio? La clave, como muchas otras cosas en la Ciencia y en la Técnica, fue descubierta accidentalmente. En 1909, el investigador alemán Wilm trataba de endurecer una aleación Al-Cu remedando el proceso seguido para los aceros, es decir, mediante enfriamiento brusco. Tras el enfriamien-

[29] Compárese, no obstante, con los 1 607 millones de toneladas de acero producidas en el mismo año.

[30] Ya en 1865, en su novela *De la Tierra a la Luna*, Julio Verne, adelantándose a su tiempo, escogió el aluminio como material con el que se fabricó su cohete-bala, movido por sus singulares propiedades de liviandad y resistencia.

© Ediciones Paraninfo

to, al contrario de lo que esperaba, las muestras resultaban ser muy blandas, pero, sorprendentemente, con el tiempo iban endureciéndose. Merica, Waltenberg y Scott fueron los primeros en atribuir este endurecimiento gradual a la aparición de diminutos precipitados; un nuevo mecanismo de endurecimiento al que se denominó **endurecimiento por precipitación**, y que sentaba las bases para la mejora de las propiedades mecánicas de muchas otras aleaciones. Como muestra de la enorme importancia de este descubrimiento, basta señalar que el gran desarrollo de la aeronáutica, fundamentado en gran medida en el empleo de aleaciones de aluminio de elevada resistencia (endurecidas por precipitación), no podría haber sido posible sin él. El tratamiento completo que permitía este endurecimiento por precipitación, y en el que el tiempo jugaba su papel, se ha denominado desde entonces **tratamiento de envejecimiento** o **de maduración**[31].

En el Capítulo 14, analizaremos con detalle por qué la presencia de estos diminutos precipitados supone un incremento de la resistencia del material. Baste por ahora saber que para que el mecanismo sea eficaz las partículas de precipitado: (1) han de tener un tamaño adecuado (por lo general, inferior a los 100 nm), (2) han de estar uniformemente distribuidas, y, (3) constituidas por un material más duro y resistente que la matriz en cuyo seno se han formado. (Como quizás haya pensado el lector, en todo esto, las dislocaciones, que son los agentes que facilitan la deformación de los materiales, deben jugar un papel relevante; de hecho, simplificando mucho, puede decirse que las partículas de precipitado actúan como obstáculos al movimiento de las dislocaciones, lo que externamente es percibido como un aumento de dureza).

12.3.1. Aleaciones envejecibles

El tratamiento de maduración es tan importante para las aleaciones de aluminio que estas suelen clasificarse, en base a él, en dos grupos: por un lado, el formado por las aleaciones envejecibles o madurables (como las de Al-Cu, Al-Zn, Al-Mg-Si y Al-Li) y, por otro, el grupo formado por las aleaciones no madurables (como las Al-Mn, Al-Si y Al-Mg). En la Figura 12.38, se muestran los diagramas de equilibrio de algunos de los sistemas mencionados.

La experiencia permite concluir que, para que una aleación de Al sea endurecible por maduración, ha de tener un diagrama de equilibrio con una porción similar a la representada en la Figura 12.39a (el soluto se ha denotado con la letra B). La característica fundamental de estos diagramas es la presencia de una fase de solubilidad creciente con la temperatura, de modo que el soluto B alcanza el máximo de solubilidad a la temperatura de una transformación invariante (eutéctica o eutectoide). Existen ciertas excepciones a esta regla, y es que, como se observa en las Figuras 12.38c y 12.38d, la forma de los diagramas Al-Si y Al-Mn parece ser la adecuada para que estas aleaciones puedan ser tratadas térmicamente. No obstante, ambas se consideran no madurables por la bajísima solubilidad que tienen, en el Al, tanto el Si (1.57 % a 577 °C) como el Mn (1.25 % a 658 °C). En otras ocasiones, es la propia naturaleza del precipitado formado la que imposibilita su endurecimiento por envejecimiento, tal y como ocurre en el caso de las aleaciones Al-Mg, que al ser tratadas se desencadena la precipitación del compuesto intermetálico Al_3Mg_2, que las hace susceptible de sufrir fenómenos de corrosión.

A la vista del diagrama representado en la Figura 12.39a, podrá realizarse el tratamiento de maduración a las aleaciones de composición c_x entre el mínimo y el máximo de solubilidad del componente B en el Al; es decir, $c_0 < c_x < c_1$. A continuación describiremos en qué consiste cada una de las etapas básicas de las que consta el proceso de endurecimiento por precipitación, que se esquematiza en la Figura 12.39b.

Solubilización

Consiste en el calentamiento de la aleación hasta la región monofásica α manteniendo la temperatura hasta disolver los posibles precipitados, eutécticos y/o eutectoides que pudiera contener. Con ello se busca homogeneizar el material de modo que solo contenga cristales de fase α.

Los microconstituyentes no deseados que acabamos de mencionar están presentes como consecuencia de enfriamientos en condiciones de no equilibrio, que llegan a inducir una transformación invariante, para intervalos de composición en los que no existe en el diagrama de equilibrio.

La temperatura de solubilización deberá ser lo más alta posible para acelerar los procesos difusivos, pero con la limitación de que no se produzca el *quemado*[32] de la aleación[33].

[31] Comúnmente, *precipitation hardening*, en inglés. También aparece en muchos textos nombrado con *endurecimiento por envejecimiento*. Sin embargo, es preferible reservar la expresión «endurecimiento por envejecimiento» para el fenómeno asociado con el aumento de resistencia asociado con el anclaje de dislocaciones provocado por las atmósferas de Cottrel, que se estudiarán en el Capítulo 14. El tratamiento puede llamarse tanto *de envejecimiento* como *de maduración*, no hay posibilidad de confusión con ello.

[32] Revise el Apartado 10.3.3 del Capítulo 10, si no recuerda en qué consistía este fenómeno.

[33] En las normas UNE, pueden encontrarse las temperaturas y tiempos recomendados para conseguir la correcta solubilización de las diferentes aleaciones comerciales de aluminio. Tanto los valores de temperatura como los de tiempo se dan en forma de intervalos para recoger los aspectos que acabamos de comentar.

Figura 12.38. Diagramas de equilibrio de algunos sistemas binarios de aluminio. (a) Al-Cu, (b) Al-Zn, (c) Al-Si y (d) Al-Mn. Los dos primeros corresponden a sistemas madurables, mientras que los dos últimos constituyen sistemas no madurables. Las zonas marcadas como (Al) indican soluciones sólidas del aluminio, o de otro elemento, en su caso.

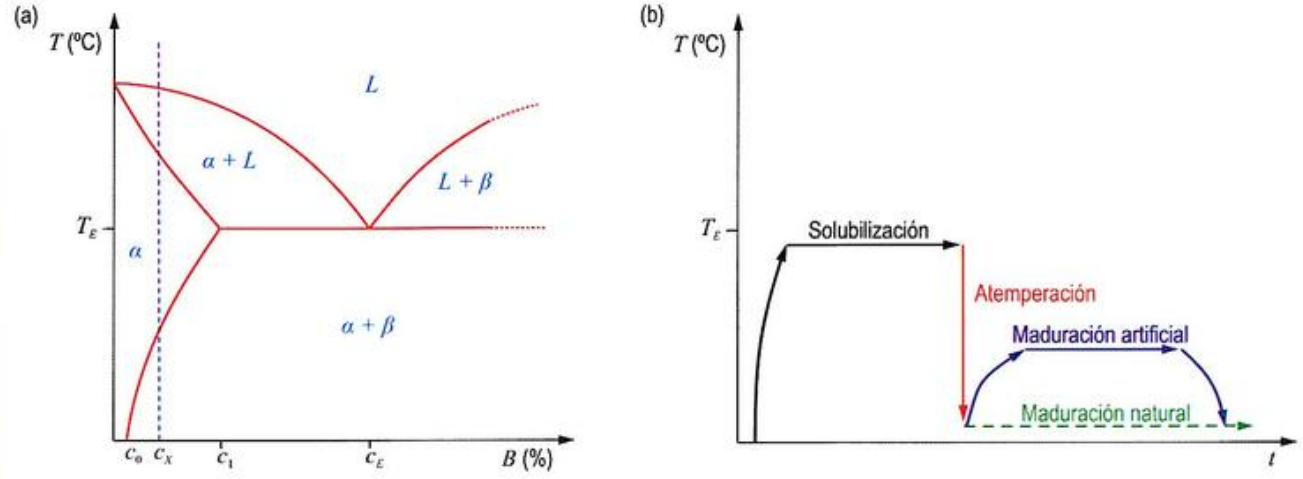


Figura 12.39. (a) Diagrama genérico de las aleaciones de Al endurecibles por maduración. T_E y c_E son la temperatura y composición del eutéctico, respectivamente. (b) Etapas de las que consta el tratamiento de maduración.

© Ediciones Paraninfo

Atemperación (enfriamiento brusco)[34]

La muestra se enfría hasta la temperatura ambiente empleando una elevada tasa de enfriamiento. Para conseguirlo, el material se sumerge en un medio en estado líquido, generalmente agua. Como se ha indicado anteriormente, los enfriamientos bruscos no producen cambios en la estructura cristalina de las aleaciones de aluminio, de modo que, tras esta etapa del tratamiento, el material tendrá la misma estructura cristalina que se consiguió al finalizar la *solubilización* (formada por cristales equiaxiales de fase α). El diagrama esquemático de la Figura 12.39a indica, para esta composición, que las fases de equilibrio a temperatura ambiente son α y β. Al haberse inhibido la formación de fase β, por causa del enfriamiento brusco, la fase α estará sobresaturada en el componente B.

El ritmo de enfriamiento debe ser el mayor posible, con la única limitación de que no se incrementen las tensiones mecánicas residuales internas hasta límites que supongan un riesgo para la integridad de la pieza.

De entre todos los factores que afectan al ritmo de enfriamiento al que puede someterse la pieza, los más importantes son la superficie específica de la pieza, el calor específico del medio de atemperación, su temperatura y el nivel de agitación.

Maduración o envejecimiento

Aunque todas las etapas del tratamiento son importantes, esta es determinante para que el material alcance el punto óptimo en sus propiedades mecánicas, lo que está fuertemente relacionado con la presencia de partículas de precipitados, de tamaño y forma adecuados.

Si tras la etapa de *solubilización* se hubiese realizado un enfriamiento lento en lugar de la *atemperación*, los precipitados de fase β que se formarían serían tan grandes que no resultarían eficaces[35] y no se lograrían las mejores propiedades mecánicas. A través de la atemperación, se coloca al material en las mejores condiciones para poder controlar el crecimiento de los precipitados. Se parte de una microestructura formada por granos de fase α sobresaturados en B, es decir, con tendencia a alcanzar el equilibrio indicado por el diagrama de fases (que exigiría la precipitación de fase β). (La cinética de la precipitación fue estudiada en el Apartado 9.3.2 del Capítulo 9).

La etapa de *maduración* no es más que un calentamiento prolongado a temperaturas relativamente bajas (Figura 12.39b). Persigue, por efecto de la temperatura y del tiempo que esta se mantiene, obtener el tamaño de precipitado más adecuado. Elevar la temperatura incrementa la difusividad y, por tanto, acelera el proceso de precipitación. Pero, a temperatura ambiente, sin necesidad de calentarlo, el material también tenderá a evolucionar hasta un estado de equilibrio con precipitados de β. El tiempo para alcanzar la estabilidad en este caso es mucho mayor que a temperaturas solo ligeramente más altas. Dependiendo de la aleación, pueden precisarse días o incluso meses. La maduración que se realiza a temperatura ambiente se denomina *natural* para distinguirla de la *artificial*, que es la que se efectúa en un horno.

Si se prolonga demasiado el tiempo de maduración, los precipitados crecen en exceso de tamaño (e incluso pueden llegar a coalescer). Entonces, las partículas grandes de β aumentarán su tamaño a costa de la desaparición de las más pequeñas (Figura 12.40).

Figura 12.40. Formación y coalescencia de precipitados β en una matriz de fase α.

El proceso real de formación de precipitados es más complejo del que acaba de describirse. La formación de un precipitado de equilibrio (β en nuestro caso) a partir de una solución sólida sobresaturada, α, está precedida por la aparición de varios **precipitados metaestables de transición**, con una estructura cristalina intermedia entre la solución sólida de la que proceden y el precipitado de equilibrio. La secuencia de precipitación comienza con la formación de las denominadas **zonas de Guinier-Preston**, pequeños discos, de entre 3 y 5 nm (unos 25 átomos) y tan solo 2 o 3 átomos de espesor, y continúa con otras fases, cada vez de mayor tamaño, hasta que se forma el precipitado verdaderamente estable (con un tamaño típico no inferior a los 100 nm). Además del crecimiento, el paulatino incremento de la distorsión introducida como consecuencia de la gradual pérdida de la coherencia entre el precipitado y la matriz son los responsables del incremento de la dureza del material. Los mecanismos que lo explican son complejos y se estudiarán en el Capítulo 14.

[34] Aunque, tradicionalmente, se ha denominado *temple* a esta etapa, consideramos preferible, sin embargo, emplear un término diferente como *atemperación*. La razón es trazar una clara distinción entre el enfriamiento brusco en los aceros con objeto de endurecerlos, mediante la formación de martensita (temple), y el realizado en los aluminios buscando conseguir una solución sólida sobresaturada a temperatura ambiente (atemperación). Dado que el objetivo perseguido es completamente diferente y que, además, en el caso de los aluminios, ni siquiera se consigue endurecer el material, creemos más conveniente el uso de un término diferente. En el mismo sentido, también se ha sugerido el uso del término *hipertemple*, que no nos parece apropiado, sin embargo, por cuanto parece sugerir la idea de un enfriamiento mucho más severo que un temple, lo que, en general, no se corresponde con la realidad. Véanse los comentarios realizados a este respecto en el Apartado 9.7.1 del Capítulo 9.

[35] Porque no frenarían eficazmente el movimiento de las dislocaciones.

© Ediciones Paraninfo

12.3.2. Aspectos microestructurales

Como ejemplo práctico del tratamiento de maduración, puede considerarse uno de los sistemas de aluminio más conocidos: el formado por aluminio y cobre.

Consideremos el caso concreto de una aleación de aluminio con el 4 % (en masa) de cobre. Para fabricarla, se funden y mezclan cantidades adecuadas de ambos elementos. El material en estado líquido se vierte en un molde, generalmente de arena, y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Como la arena es un buen aislante térmico, el enfriamiento de la aleación será lo suficientemente lento como para que pueda, *a priori*, considerarse de cuasiequilibrio. En estas condiciones, podrá usarse el diagrama de fases Al-Cu (Figura 12.41a) para predecir la evolución de la aleación durante la solidificación, si bien sus líneas pueden estar ligeramente desplazadas debido a la aparición de fenómenos de inequilibrio. En la zona del diagrama de bajo contenido en cobre, puede distinguirse una fase α, solución sólida sustitutiva de Cu en Al con estructura CCC, y un eutéctico, que aparece a 548.2 °C y está formado por las fases α y θ. Esta última fase es, en realidad, una solución sólida, pero su estrecho intervalo de composición hace que pueda ser considerada un compuesto de estequiometría nominal Al_2Cu.

Microestructura de partida

A partir del líquido, solidifica la fase primaria α con una morfología dendrítica que se mantendrá hasta la temperatura ambiente. A mayores aumentos, se observa que las dendritas de fase α presentan microsegregación intradendrítica (*coring*)[36]. Visto al microscopio óptico, este defecto se detecta con gran facilidad. Los granos con microsegregación presentan un degradado de tonalidad desde el centro hacia el exterior. El tono es más oscuro en la frontera, por su mayor contenido en soluto, que en el centro (Figura 12.42).

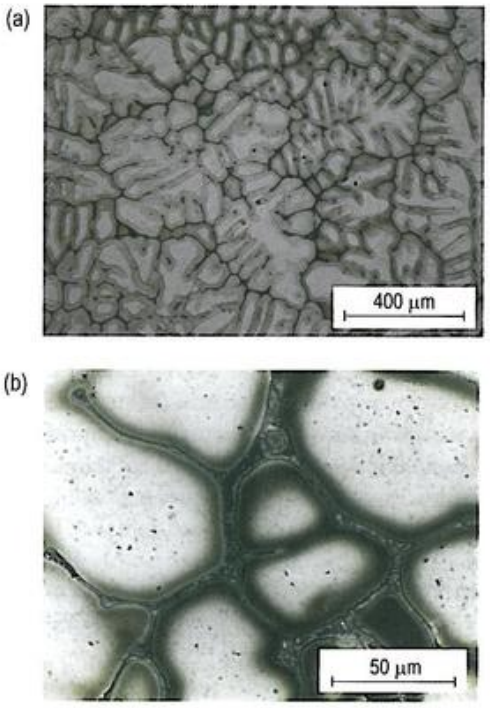


Figura 12.42. Micrografías de una aleación Al-4Cu moldeada en arena mostrando: (a) crecimiento dendrítico de la fase α, y (b) microsegregación (*coring*) en esta fase α.

[36] Recordemos que la microsegregación consistía en una falta de homogeneidad, en la existencia de gradientes de composición, ocasionados durante rápidos enfriamientos, en los que los fenómenos difusivos resultan demasiado lentos para homogeneizar la solución sólida. Como resultado, las zonas centrales de los cristales de la fase α tienen un menor contenido en Cu que las regiones perimetrales (Apartado 10.2.2 del Capítulo 10).

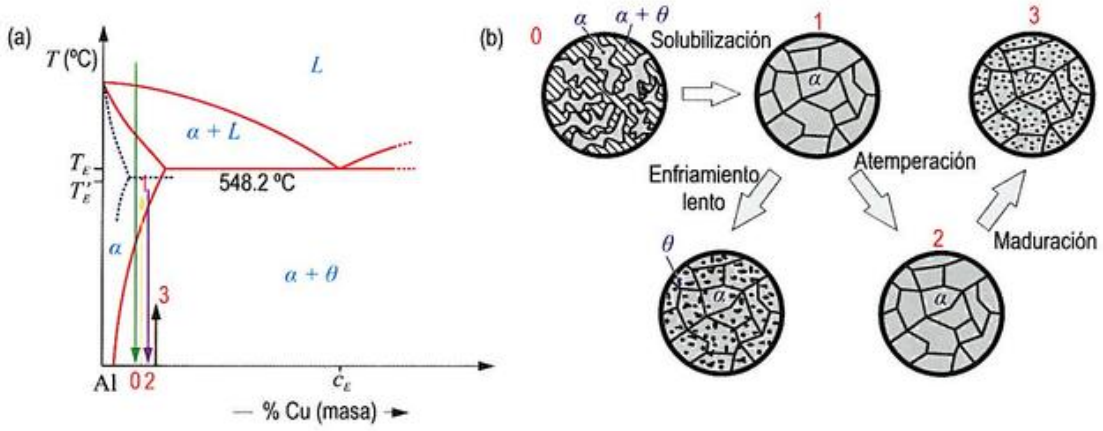


Figura 12.41. (a) Diagrama binario Al-Cu que muestra, con líneas discontinuas, la inducción de la transformación eutéctica en caso de que el ritmo de enfriamiento para la solidificación sea de cuasiequilibrio. (b) Esquema de las microestructuras resultantes en el tratamiento de envejecimiento para una aleación de aluminio con el 4 % de cobre.

© Ediciones Paraninfo

La microestructura, observada a suficientes aumentos, muestra otra característica indicativa del enfriamiento: hay una pequeña cantidad de eutéctico entre las dendritas de fase α. Pese a que, según el diagrama de equilibrio, la aleación de composición elegida no debería sufrir esta transformación invariante, la tasa de enfriamiento ha sido suficientemente alta como para desplazar la línea de sólidus e inducir la transformación eutéctica (obsérvese la línea discontinua trazada en el diagrama de la Figura 12.41a). La microestructura resultante, como se aprecia en la Figura 12.42, nada tiene que ver con la que emanaría de un enfriamiento de equilibrio.

Microestructura posterior al proceso de maduración

La presencia de eutéctico en la microestructura condiciona la temperatura máxima a la que podrá realizarse la primera etapa del tratamiento de maduración (la etapa de solubilización). La temperatura deberá estar por debajo de 548.2 °C (más exactamente, por debajo de T'_E de la Figura 12.41) para evitar la fusión de este microconstituyente[37].

[37] Si la fusión llegase a ocurrir, se diría entonces que el material se ha *quemado* y la pieza se volvería muy frágil, con lo que quedaría inutilizada.

Teniendo esto en cuenta, el material es solubilizado a 525 °C durante 16 h y, posteriormente, es atemperado en agua (Figura 12.43a). El resultado es una estructura de cristales equiaxiales de fase α sobresaturados, en la que ha desaparecido el eutéctico (los puntos negros que se aprecian en la micrografía son poros). En estas condiciones, el material tiene baja *dureza* y *resistencia*, por lo que su uso será poco recomendable en aplicaciones que requieran unos valores mínimos. No obstante, esta situación de escasa dureza es la ideal para llevar a cabo operaciones de conformado como *plegados*, *mecanizados*, *embuticiones*, etc. Un ejemplo característico son los remaches utilizados como elementos de unión en aeronáutica. Se llevan a un estado atemperado para facilitar su colocación. Como detalle curioso de este tipo de piezas, una vez atemperadas, si no van a colocarse inmediatamente, se guardan refrigeradas hasta que vayan a ser usadas. El propósito es evitar que *maduren naturalmente*, se *endurezcan* y se dificulte su colocación.

Para forzar la maduración, el material es calentado en un horno a 160 °C durante 14 h con objeto de favorecer la precipitación de la fase θ, responsable del endurecimiento (Figura 12.43b). Un modo sencillo para evaluar si el tamaño de las partículas precipitadas de θ es el adecuado consiste en observar la muestra con un microscopio óptico a mil aumentos (Figura 12.44). Si las partículas de precipitado son

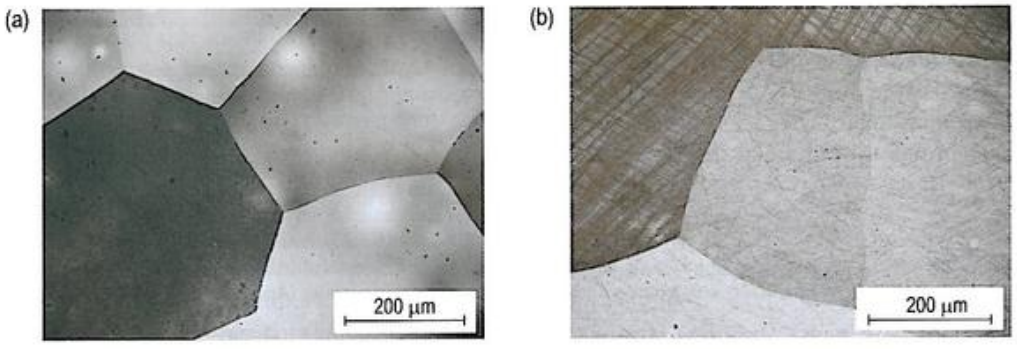


Figura 12.43. (a) Aleación Al-4Cu solubilizada a 525 °C durante 16 h y atemperada en agua. (b) Imagen de la misma muestra tras maduración artificial a 160 °C durante 14 h.

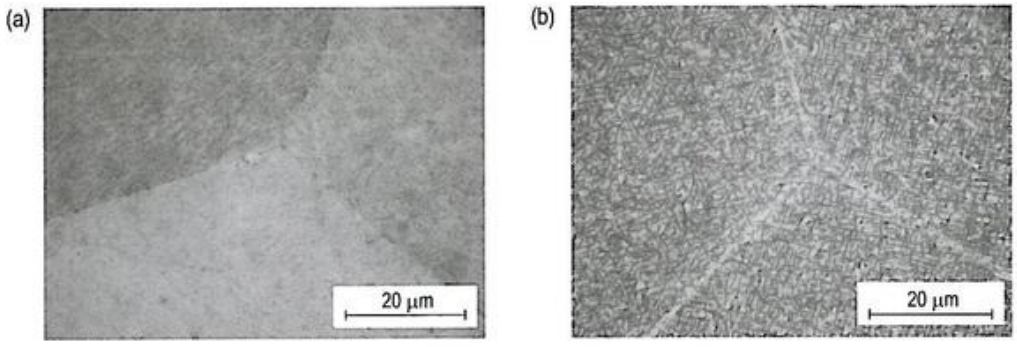


Figura 12.44. Micrografías, a idéntica magnificación (1 000 aumentos), de la aleación Al-4Cu (a) madurada artificialmente a 160 °C durante 14 h y (b) sobremadurada a 260 °C durante 70 h.

resolubles (esto es, que pueden definirse perfectamente los bordes de cada una de ellas), es que tienen un tamaño excesivamente grande (compare las Figuras 12.44a y b). Se dice entonces que el material está **sobremadurado** o **sobreenvejecido**.

Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, si esta aleación tras su solidificación no pasaba de 180 MPa de *resistencia a la tracción*, tras ser correctamente madurado de forma artificial, alcanza 400 MPa.

12.4. Los sistemas Cu-Sn y Cu-Zn

El cobre y sus aleaciones constituyen hoy en día uno de los grupos principales de metales comerciales. Su consumo mundial en el año 2013 fue de unos 21 millones de toneladas, por lo que se sitúa como el metal más consumido tras el acero y el aluminio. Cabe esperar, además, que esta cifra se duplique en los próximos veinte años. En la actualidad, debido a su alta conductividad eléctrica, el cobre puro tiene como campos principales de aplicación la electricidad y la electrónica, aunque también se emplea en grandes cantidades para la construcción de intercambiadores de calor, aprovechando su elevada conductividad térmica. Las aleaciones de cobre suelen estar destinadas a otros usos, fundamentalmente aprovechando su buena resistencia mecánica, excelente resistencia a la corrosión y buen comportamiento frente al desgaste. No obstante, el amplísimo número de aleaciones de cobre hace que estos materiales puedan ser encontrados en otras muchas aplicaciones.

De entre todas las aleaciones de cobre existentes, vamos a centrarnos en los siguientes apartados en el estudio de los diagramas de equilibrio de los dos tipos más importantes: las aleaciones Cu-Sn (denominadas **bronces**) y las de Cu-Zn (conocidas como **latones**).

12.4.1. Diagrama de fases Cu-Sn

El elemento principal de aleación en los bronces es el Sn (aunque es muy frecuente que contengan otros elementos, principalmente Zn, Pb, Al, Si, etc.), por lo que el diagrama de fases necesario para estudiar estas aleaciones es el mostrado en la Figura 12.45a. Dado que el contenido de estaño de estos materiales rara vez sobrepasa el 25 % en masa, en dicha figura se ha representado únicamente la porción del diagrama correspondiente a porcentajes de Sn inferiores al 35 %.

A la vista del diagrama, puede predecirse que la fase α generada a partir del líquido va a presentar microsegregación intragranular (*coring*), acentuada debido al gran intervalo de temperaturas existente entre las líneas líquidus y sólidus, e incluso microsegregación interdendrítica. Además, pueden observarse una transformación peritéctica y tres eutectoides, que se describen como:

$$L + \alpha \xrightleftharpoons{798\ ^\circ C} \beta \qquad (12.5)$$

$$\beta \xrightleftharpoons{586\ ^\circ C} \alpha + \gamma \qquad (12.6)$$

$$\gamma \xrightleftharpoons{520\ ^\circ C} \alpha + \delta \qquad (12.7)$$

$$\delta \xrightleftharpoons{350\ ^\circ C} \alpha + \varepsilon \qquad (12.8)$$

A velocidades de enfriamiento normales, la última transformación eutectoide, $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$, rara vez tiene lugar. Esto se debe a que la difusión necesaria para que se produzca se ve muy limitada por la pequeña interdifusividad del Cu y el Sn, aparte de la temperatura relativamente baja a la que se encuentra el sistema. Para ilustrar la lentitud de esta transformación eutectoide, baste señalar que, si se mantiene un bronce del 33 % Sn durante 23 días a 300 °C, únicamente se transforma un 5 % de fase δ.

Por otra parte, en la práctica, la solubilidad del Sn en la fase α no disminuye por debajo de 520 °C, por lo que puede considerarse constante y con un valor del 15.8 % hasta temperatura ambiente. La baja interdifusividad del Cu y el Sn vuelve a ser la responsable de que esto suceda así.

Teniendo en cuenta los dos fenómenos anteriormente descritos, puede entenderse que el diagrama Cu-Sn que realmente se utiliza industrialmente sea el representado en la Figura 12.45b. Es más, en ciertas ocasiones (sobre todo en procesos de moldeo), para el caso de aleaciones con contenidos superiores al 8 % Sn, puede aparecer fase δ en los límites de grano de la fase α. De ahí, la línea discontinua que se dibuja en el diagrama modificado de la Figura 12.45b.

Para conocer mejor las propiedades que pueden obtenerse con los bronces en función de su contenido en estaño, es interesante describir las características principales de las diferentes fases que aparecen en el diagrama de equilibrio.

La fase α es muy dúctil y puede ser deformada en frío con facilidad. El origen de tan elevada maleabilidad radica en que es una solución sólida de sustitución de Sn en Cu que, como es lógico, conserva la estructura cristalina CCC del Cu (disolvente). Recordemos que, las estructuras CCC, por tener asociados un gran número de posibles sistemas de deslizamiento de máxima calidad, tienen gran capacidad de deformación.

La fase β es una solución sólida, pero, dado su relativamente estrecho margen de solubilidad, suele referenciarse

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

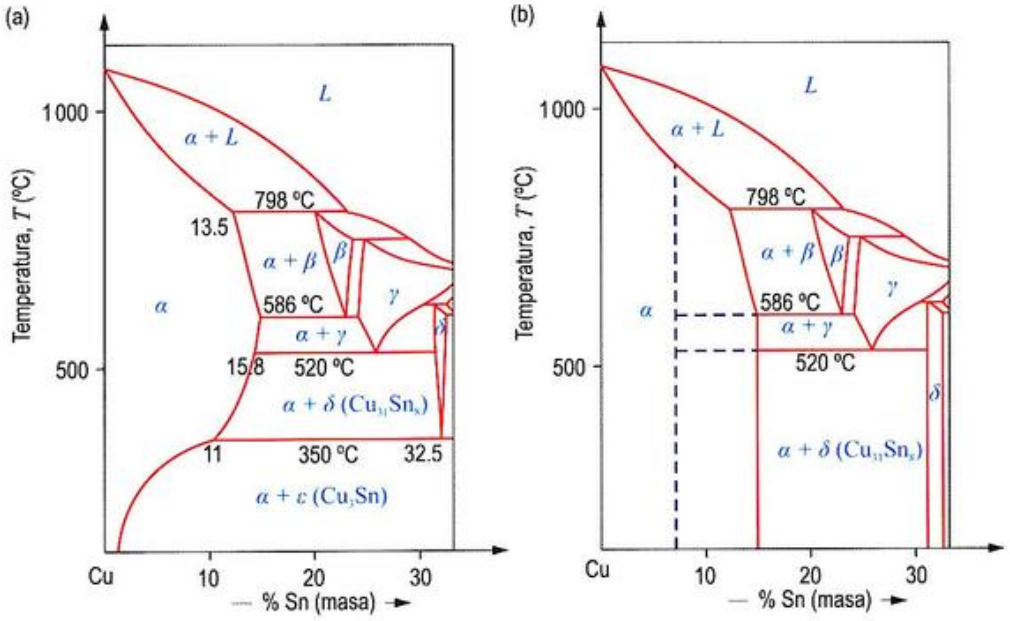


Figura 12.45. (a) Porción de interés para el estudio de los bronces del diagrama de fases Cu-Sn. (b) Diagrama Cu-Sn modificado.

como un «compuesto», Cu_3Sn, con estructura CCI. Existe únicamente para temperaturas entre los 586 y los 798 °C, así que es imposible retenerla a temperatura ambiente mediante enfriamiento rápido (atemperación), por lo que carece de interés en los estudios microestructurales convencionales. La fase γ es similar a β y, al igual que esta, no es posible retenerla a temperatura ambiente.

Como hemos señalado, a temperatura ambiente, en el diagrama modificado, aparece la fase δ. Esta, al igual que sucede con la fase β, es estrictamente una solución sólida con margen de solubilidad aún más estrecho que aquella. Por ello, también suele decirse que es un compuesto, $Cu_{31}Sn_8$, que, como suele ocurrir con los compuestos intermetálicos, es duro y frágil. La presencia de esta fase en los bronces con contenidos superiores al 15 % Sn les confiere una elevada *dureza* y *resistencia al desgaste*, pero hace disminuir su ductilidad y, por tanto, su capacidad de deformación en frío. Como aspecto curioso, cabe señalar que esta fase es la responsable de la sonoridad de las campanas, debido a su baja capacidad de amortiguamiento.

Teniendo en cuenta estas características y las de la eventual microestructura, es fácil deducir algunas de las principales aplicaciones que tiene este material. En la Tabla 12.2, se muestran, para el abanico de composiciones con interés tecnológico de las aleaciones Cu-Sn, dividido en cuatro grandes intervalos, las propiedades probables que derivan

Tabla 12.2. Principales familias de aleaciones Cu-Sn con indicación de su microestructura, sus propiedades específicas y sus principales aplicaciones (los porcentajes señalados son aproximados).

Intervalo de composición	Microestructura	Propiedades esperables	Principales aplicaciones
% Sn < 8	Solo α (*bronces alfa*)	Elevada ductilidad	Láminas, alambres, monedas, tuberías, etc.
8 < % Sn < 15	α + eutectoide ($\alpha + \delta$)	Dureza y mayor fragilidad que los alfa. Buena resistencia a la corrosión en ambientes marinos	Engranajes, tornillos sin fin, piezas para embarcaciones, etc.
15 < % Sn < 20	Alto contenido de δ	Buena resistencia al desgaste	Casquillos y rodamientos
20 < % Sn < 25	El más alto contenido de δ	Debido al alto contenido de δ, las aleaciones deben ser fabricadas mediante colada. Baja capacidad de amortiguamiento	Fabricación de campanas

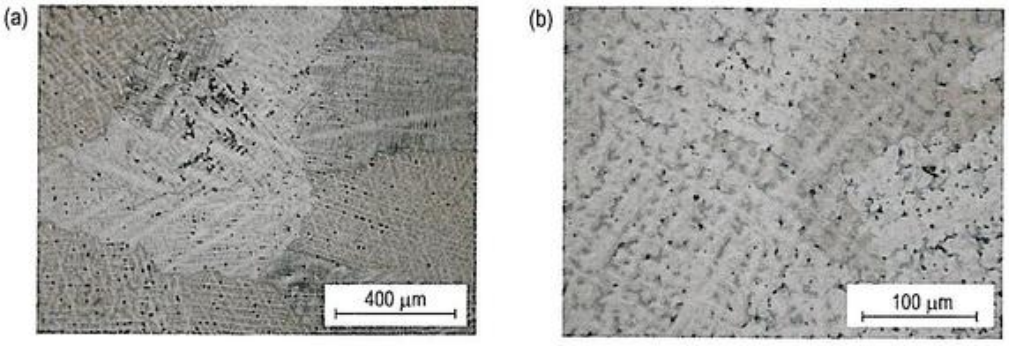


Figura 12.46. Micrografías ópticas de dos aleaciones de bronce-estaño: (a) 5 % Sn y (b) 10 % Sn. En la imagen (a), la fase α, formada directamente a partir del líquido, adopta morfología de tipo dendrítico (las zonas negras se corresponden con la porosidad inherente a todos los materiales fabricados por colada). En la imagen (b), la fase δ, formada como consecuencia de la transformación eutectoide, aparece de color azul pálido. Se observa que el eutéctico ($\alpha + \delta$) adopta una morfología irregular alejada de la típica estructura laminar.

de dicha microestructura y las principales aplicaciones a las que podrían ir destinadas las distintas aleaciones. A modo de ejemplo, la Figura 12.46 muestra las micrografías ópticas de dos aleaciones pertenecientes al primer y segundo intervalo de composiciones resumidos en la Tabla 12.2.

Cabe indicar, por último, que debido a la forma del diagrama Cu-Sn, ya se apuntó la posibilidad de que apareciese microsegregación en piezas fundidas. Para evitar los efectos perjudiciales que esta anisotropía composicional puede producir en las propiedades macroscópicas de la pieza, es muy común realizar un *recocido de homogeneización*. Consiste en calentar la aleación hasta un punto de la región de fase α y dejar que la difusión actúe igualando las composiciones en todos los puntos de la pieza.

12.4.2. Diagrama de fases Cu-Zn

Los latones son aleaciones de Cu con hasta, aproximadamente, un 50 % en masa de Zn, aunque pueden contener pequeñas cantidades de elementos como Sn, Pb, Fe, Mn, Ni, Al y Si. El principal interés de estas aleaciones es que, en general, son más resistentes y maquinables que los bronces.

La porción de interés del diagrama de fases del sistema Cu-Zn se muestra en la Figura 12.47. Destaca la elevada solubilidad que el Zn tiene en el Cu, un 38.95 % Zn a 454 °C. La solución sólida capaz de contener tanto Zn se denomina *fase* α y, al igual que la fase α de los bronces, tiene una elevada maleabilidad debido a su estructura CCC, la propia del Cu.

En el diagrama de la Figura 12.47, pueden observarse dos transformaciones invariantes peritécticas:

$$L + \alpha \xrightleftharpoons{902\ °C} \beta \qquad (12.9)$$

$$L + \beta \xrightleftharpoons{834\ °C} \gamma \qquad (12.10)$$

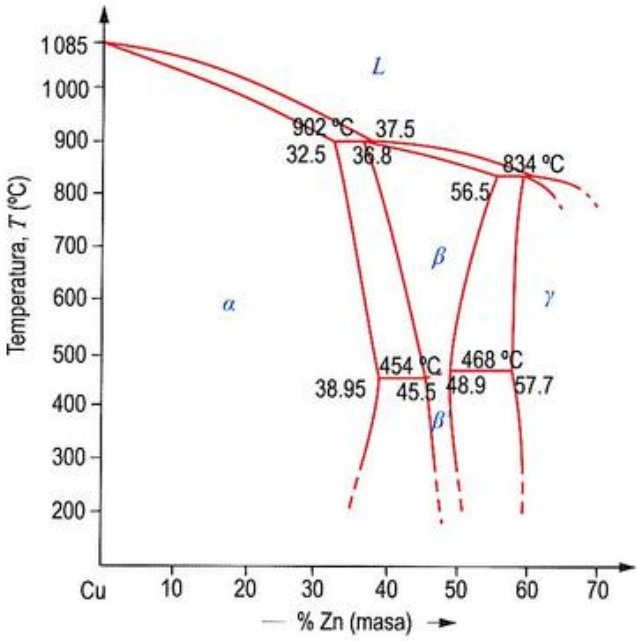


Figura 12.47. Porción del diagrama de fases del sistema Cu-Zn.

Para composiciones de Zn algo más allá del 40 % y a temperaturas superiores a unos 450 °C, se forma una nueva fase denominada β. También es una solución sólida de Zn en Cu, pero con estructura CCI y que contiene un número similar de átomos de Cu y Zn. Por debajo de la temperatura mencionada, la fase β sufre una transformación del tipo orden-desorden (Apartado 9.8 del Capítulo 9) y se genera una solución sólida ordenada β' con la misma estructura CCI, en la que los átomos de Cu se sitúan en los vértices de la celdilla cúbica, y los de Zn en los centros (estas posiciones son, por supuesto, intercambiables). Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y debido al ordenamiento, la fase β' es más dura y frágil que la β y, evidentemente, por su estructura cristalina, menos deformable que α. Por último, contenidos elevados de Zn promueven

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

la formación de una solución sólida de muy alta fragilidad, fase γ.

Es interesante resaltar que, debido a los pequeños intervalos de temperatura entre las líneas de líquidus y sólidus del diagrama, la solidificación de los latones ocurre en un intervalo de temperaturas muy estrecho y con una diferencia de composición de las fases muy pequeña. Todo esto contribuye a que sea poco probable que aparezcan fenómenos de microsegregación (Figura 12.48).

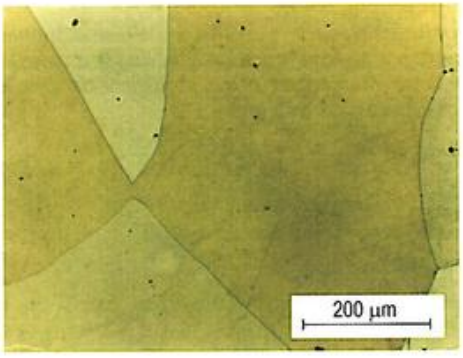


Figura 12.48. Micrografía óptica de un latón del 48 % de Zn moldeado, en la que no se observa microsegregación.

De acuerdo con las características mencionadas para cada una de las fases, es fácil prever las principales cualidades que van a tener los latones en función de las fases presentes en su microestructura. Es por ello que los latones suelen clasificarse, en primera instancia, en base a las fases que en ellos van a aparecer a temperatura ambiente: **latones α**, **latones $\alpha + \beta$** y **latones β** (estos dos últimos tipos, estrictamente, deberían denominarse **latones $\alpha + \beta'$** y **latones β'**).

La elevada ductilidad de la fase α hace que los latones α (contenido de Zn inferior al 32.5 %) sean muy fácilmente conformables por deformación en frío, por lo que se usan extensivamente en la fabricación de vainas para balas. Como se verá en el Capítulo 14, cuanto mayor sea el contenido de Zn de la aleación, mayor será su dureza y menor su tenacidad debido al incremento en el endurecimiento por solución sólida. El incremento en el contenido de Zn también tiene otro curioso efecto en los latones α: la modificación del color del material. Por ello, también es común distinguir entre *latones rojos* (% Zn < 20) y *latones amarillos* (20 < % Zn < 32.5).

A la vista del diagrama de fases, de un modo no muy riguroso, se consideran latones $\alpha + \beta$ (Figura 12.49) a aquellos con contenidos de Zn entre el 32.5 y el 45.5 %. La elevada dureza de la fase β' dificulta en tal medida su conformado por deformación en frío que este tipo de latones se consideran materiales para conformación en caliente (a una temperatura tal que la fase β' se transforme en la fase desordenada β de mayor ductilidad). Con diferencia, el latón más utilizado del tipo $\alpha + \beta$ es el conocido como *metal Muntz*, cuya composición básica es del 60Cu-40Zn, dada su buena combinación de propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión. Entre sus principales aplicaciones, destaca su uso como tubos y condensadores e intercambiadores de calor, sobre todo en ambientes marinos.

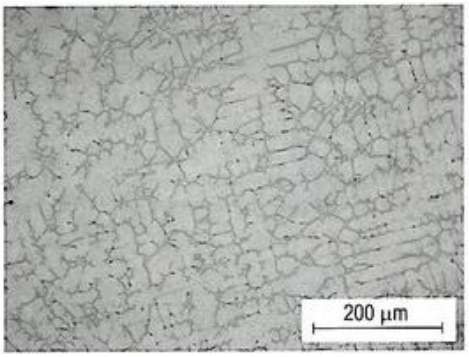


Figura 12.49. Micrografía óptica de un latón $\alpha + \beta$ del 35 % Zn. Se observan dendritas de α entre las cuales se ha formado fase β como consecuencia de la transformación peritéctica, que, posteriormente, se disuelven en la fase α, para volver a aparecer como β' a temperaturas bajas.

Por último, la fragilidad de los latones β hace que sus aplicaciones sean muy limitadas. Su uso más importante es como metal de aporte para soldadura fuerte. Debido a su relativamente bajo punto de fusión, parte del Zn se volatiliza y, por tanto, se pierde durante el soldeo, dejando una unión con una estructura mucho más adecuada para resistir las solicitaciones a las que pueda verse sometida la pieza soldada. Porcentajes de Zn superiores al 50 % hacen que la cantidad originada de la frágil fase γ comience a ser importante (Figura 12.50), lo cual restringe aún más el uso de estas aleaciones.

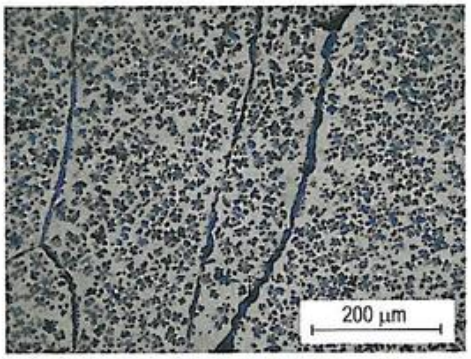


Figura 12.50. Micrografía óptica de un latón γ del 51 % Zn. Se observan granos de β rodeados por una red de fase γ. Además, en el interior de los granos, aparecen precipitados con forma de trébol de esta última fase.

12.5. El sistema SiO_2-Al_2O_3

Desde tiempos prehistóricos, el hombre ha utilizado la arcilla (silicato de alúmina hidratado, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) como materia prima para construir vasijas y otros utensilios que habían de mantener su resistencia a alta temperatura (una característica denominada **refractariedad**). Mezclada con agua, la arcilla puede moldearse con gran facilidad hasta adoptar la forma deseada. Tras un proceso de calentamiento denominado **cocción**, el recipiente puede utilizarse en multitud de tareas, como cocinar, construir casas, etc. A pesar del desarrollo de otros muchos materiales cerámicos, los conocidos como *alúmino-silicatos* (entre los que se encuentran las arcillas refractarias) siguen siendo de los más utilizados e imprescindibles en multitud de aplicaciones. De aquí que el sistema SiO_2-Al_2O_3 (Figura 12.51) sea un buen ejemplo para ilustrar la utilidad de los diagramas de fases en el caso de los materiales cerámicos.

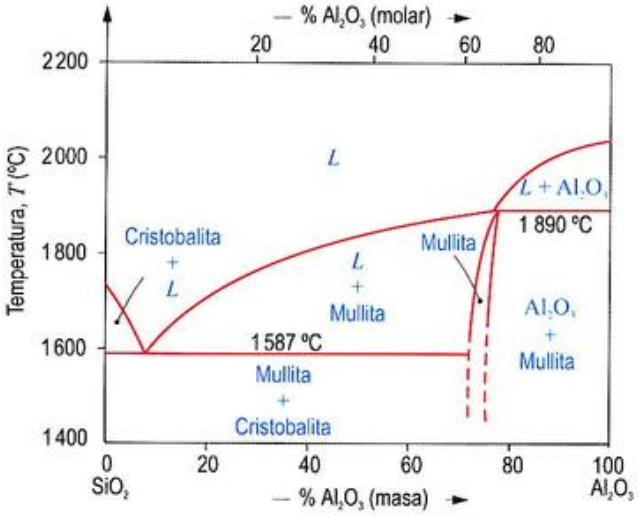


Figura 12.51. Diagrama de fases del sistema SiO_2-Al_2O_3.

La primera característica que puede destacarse es que los componentes del sistema (SiO_2 y Al_2O_3) son completamente insolubles en estado sólido. Aunque, desde los primeros intentos para determinar este diagrama de fases en 1924, ha habido mucha discusión acerca de su forma real, hoy en día se acepta la existencia de una transformación eutéctica a 1 587 °C y otra peritéctica a unos 1 890 °C (Figura 12.51). En esta última transformación, la fase líquida reacciona con alúmina y da lugar a un compuesto de composición no estequimétrica (en torno al 72 %) denominado **mullita**[38]. La transformación eutéctica, por su parte, genera un agregado de SiO_2, con estructura cristalina de la cristobalita, y mullita.

A grandes rasgos, los diferentes refractarios que pueden estudiarse con este diagrama son los productos de sílice (entre el 0.2 % y el 1 % de Al_2O_3), las arcillas refractarias (entre el 35 % y el 50 % de Al_2O_3), los productos de alto contenido en alúmina (entre 60 % y 90 % de Al_2O_3), la mullita (aproximadamente, el 72 % Al_2O_3) y la alúmina «pura» (> 90 % de Al_2O_3).

Los productos de sílice están constituidos prácticamente por SiO_2 y son ampliamente utilizados, en forma de ladrillos, como recubrimientos en bóvedas de hornos y aplicaciones similares para las que se requiere elevada resistencia mecánica a altas temperaturas (en torno a los 1 650 °C). (La sílice ha sido durante mucho tiempo el único material capaz de soportar, para temperaturas superiores a 1 600 °C, las fuerzas de compresión que se generan en las bóvedas de los hornos de fabricación de acero). A partir de la temperatura eutéctica (1 587 °C), se produce una fusión parcial del material que puede afectar a la integridad estructural de la pieza. No obstante, si la cantidad de líquido no es muy elevada, la porción que permanece en estado sólido puede contenerlo sin que la pieza se deforme. En este sentido, la transformación eutéctica hace que la presencia de mayores cantidades de Al_2O_3 en estas piezas sea particularmente perjudicial, ya que la cantidad de fase líquida que aparece a partir de 1 587 °C se incrementa notablemente, reduciéndose en la misma medida la capacidad resistente de la pieza. Para aplicaciones en las que la temperatura es muy elevada, se utilizan productos de alto contenido en silicio, en los que se reduce al mínimo la cantidad de Al_2O_3 presente.

Las fases presentes en las arcillas refractarias (entre el 35 % y el 50 % de Al_2O_3) a temperaturas inferiores a la del eutéctico son sílice (en su variedad cristobalita) y mullita. A temperaturas superiores a esta, el eutéctico se funde y da lugar a una mayor o menor cantidad de líquido en función de la composición de la arcilla. Cuanto mayor sea la cantidad de Al_2O_3, más elevada será la temperatura a la que el producto de arcilla refractaria es capaz de mantener su integridad estructural (vea el Ejercicio resuelto 12.6). El uso más extendido para este material es como piezas de recubrimiento en hornos. Principalmente, interesan sus buenas capacidades como aislante y, al no ser necesario que soporten cargas importantes, su resistencia mecánica a elevada temperatura pasa a un segundo plano.

La mullita es un compuesto usualmente denotado como $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, aunque, en realidad, su composición es va-

[38] Su nombre proviene de la isla de Mull, situada en la parte occidental de Escocia. En 1922, H.H. Thomas encontró, entre las rocas volcánicas de esa isla, un silicato que inicialmente pensó que se trataba de sillimanita. Dos años más tarde, N.L. Bowen y J.W. Greig, trabajando en la construcción del diagrama SiO_2-Al_2O_3, descubrieron un compuesto, hasta entonces desconocido, que debía de encontrarse en el entorno del 70 % de Al_2O_3. Bowen, Greig y Zies se dieron cuenta de que el mineral encontrado por Thomas tenía dicha composición y, en recuerdo al lugar donde fue hallado, lo denominaron *mullita*. En reconocimiento a las aportaciones de Greig a la Físico-Química y a la Mineralogía, en 1963, se nombró *greigita* a un nuevo mineral descubierto en California (EE. UU.).

© Ediciones Paraninfo

riable (Figura 12.51). Estrictamente, habría que denotarlo como $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$, con x variando entre 0.17 y 0.50. La mullita raramente se encuentra en la naturaleza, pero se han desarrollado numerosos métodos para producirla artificialmente. El interés que existe en sintetizarla se debe a sus excelentes propiedades refractarias, su buena resistencia al choque térmico, al ataque químico y a la abrasión. La industria del acero es su principal destino en aplicaciones que, sobre todo, requieren elevada *refractariedad*, *resistencia a la termofluencia* y al *choque térmico*. También es un material muy demandado en la industria del vidrio, donde, además de las propiedades mencionadas, interesan su buen comportamiento frente al ataque químico y su poca reactividad con el vidrio fundido. Esto último es especialmente importante en la fabricación de láminas de vidrio, en la que la contaminación por Al_2O_3 es muy perjudicial. La capacidad actual de sintetizar mullita de alta pureza ha ampliado notablemente el campo de aplicación de esta. Hoy en día también se usa en componentes de turbinas, como recubrimiento protector, y en sustratos electrónicos.

Si aún se buscan mejores propiedades refractarias, debe incrementarse el contenido en Al_2O_3 por encima del 72 % para encontrarse así a la derecha de la zona de mullita en el diagrama de fases. Como se aprecia en la Figura 12.51, la temperatura de la transformación peritéctica que aparece en estas composiciones es de 1 890 °C y, hasta llegar a ella, no se fundirá parte del material. Esto incrementa los costes de producción, pero, no obstante, para múltiples aplicaciones, es preferible utilizar piezas de mullita, por su mejor capacidad para resistir la corrosión a temperaturas elevadas.

La mayor refractariedad se consigue utilizando alúmina «pura» (> 90 % Al_2O_3), la cual permite trabajar a temperaturas cercanas a 2 000 °C. La alúmina aparece con diferentes formas polimórficas, aunque la más común es α-Al_2O_3. Principalmente, se obtiene a partir del mineral llamado **bauxita**, aunque, en la Naturaleza, también aparece en otras formas más atractivas, a la vez que caras. Minerales como los rubíes y zafiros son prácticamente alúmina, con impurezas de hierro y cromo en el caso de los rubíes, y de hierro y titanio en los zafiros. Las piezas de alto contenido en alúmina se reservan para trabajos a muy elevada temperatura. Se utilizan para fabricar crisoles, en las partes más críticas del revestimiento de hornos industriales, con forma de tubo para fabricar hornos de laboratorio, etc.

Por su elevada refractariedad, la alúmina es un material adecuado para usar en los cierres del sistema de inyección, y en los rodamientos en las bombas de refrigeración de motores diésel. Pero, además, su elevada *dureza* y *resistencia al desgaste* la hacen también idónea para fabricar juntas de grifería, herramientas de mecanizado y como *abrasivo* (es un sustituto barato del polvo de diamante).

Las propiedades eléctricas de la alúmina son también muy interesantes. Es un excelente aislante eléctrico por su elevada *rigidez dieléctrica*, y es muy utilizado como aislante en bujías de automóviles.

Por último, la alúmina tiene una buena *biocompatibilidad* y se emplea también para fabricar prótesis que van a estar sometidas a un severo desgaste, por ejemplo, las de cadera.

Ejercicio resuelto 12.6

Se desea fabricar ladrillos cerámicos refractarios mezclando mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) y sílice. Para ello, esta mezcla es calentada hasta 1 600 °C para su cocción.

a) Indique, cuantitativamente, cómo sería la microestructura del material obtenido considerando el caso en el que se mezclen:

- **60 kg de mullita, 15 kg de caolinita y 10 kg de sílice.**
- **15 kg de mullita, 15 kg de caolinita y 60 kg de sílice.**

b) Explique si cabría esperar algún tipo de problema durante la fabricación de estos ladrillos.

Datos: M(Al) = 26.98 g/mol, M(Si) = 28.09 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y M(H) = 1.01 g/mol.

12.6. Circonas y sialones

Aunque el hombre ha venido utilizando los materiales cerámicos desde hace miles de años, ha sido en los últimos años cuando se han producido considerables avances en la tecnología cerámica, de cuyos frutos ha nacido una nueva clase de materiales cerámicos que son conocidos como **cerámicas técnicas**, **especiales** o **ingenieriles**. Las circonas y los sialones son ejemplos de esta nueva clase de cerámicas.

La **circona** u **óxido de circonio**[39] puede existir en tres formas cristalinas: cúbica (*c*), tetragonal (*t*) y monoclínica (*m*). Desde su punto de fusión, 2 680 °C, y hasta los 2 370 °C, la circona adopta forma cúbica. A esta última temperatura, y considerando los ritmos habituales de enfriamiento, la fase cúbica se transforma, por nucleación y crecimiento activado térmicamente, en la fase tetragonal (Figura 12.52). Por el contrario, a 1 170 °C, la transformación de tetragonal a monoclínica es de tipo martensítico. La transformación de la fase *t* lleva aparejada un incremento de volumen de aproxi-

[39] No debe confundirse con el *circón*. La *circona* es el óxido de circonio (IV), ZrO_2, mientras que el *circón* es el nesosilicato de circonio, $Zr(SiO_4)$. Los respectivos términos ingleses son *zirconia* (para la circona) y *zircon* (para el circón). Por influjo del inglés, el término *circona* está siendo cada vez más desplazado por el de *circonia*, siguiendo así el paradigma de que los nombres de los óxidos terminan en *–ia* y el de los elementos en *–io*.

© Ediciones Paraninfo

madamente un 4 %. Esta expansión causa un agrietamiento severo y, consecuentemente, es imposible producir piezas a partir de circona pura. Para solventar este problema, es necesario controlar la transformación martensítica por medio del aleado, de modo que dicha transformación se inhiba. Los aleantes empleados son otros óxidos (denominados *óxidos estabilizantes*) como la *magnesia* (MgO), la *calcia* (CaO) y la *itria* (Y_2O_3). A continuación, se discutirá en más detalle el efecto de uno de los óxidos: Y_2O_3.

La porción rica en circona del diagrama de fase ZrO_2-Y_2O_3 (Figura 12.52) muestra que las adiciones elevadas de itria estabilizan completamente a la fase *c* a temperatura ambiente. La circona con estructura cúbica estabilizada por adición de esta gran cantidad de itria se denomina **circona completamente estabilizada** (FSZ)[40]. El principal uso de las FSZ son las aplicaciones eléctricas, tales como sensores de oxígeno, celdas de combustible, etc.

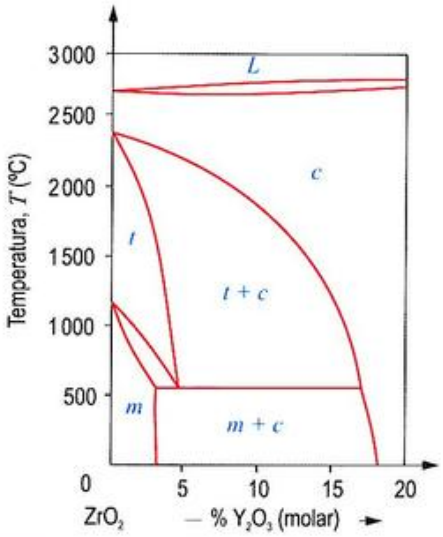


Figura 12.52. Porción de la zona rica en ZrO_2 del diagrama de fase ZrO_2-Y_2O_3.

Una cantidad intermedia de itria, por ejemplo, un 6 % molar, nos lleva a una **circona parcialmente estabilizada** (PSZ)[41], que tiene una microestructura formada, principalmente, por una fina fase tetragonal dispersa entre grandes granos con estructura cúbica. Una PSZ es habitualmente calentada hasta la zona de la fase cúbica del diagrama para, posteriormente, disminuir su temperatura hasta unos 1 350 °C, en la zona *t* + *c*, y así producir una fina dispersión de partículas de la fase *t*. Enfriando hasta temperatura ambiente, solo una pequeña parte de las partículas de fase *t* sufren transformación martensítica y se vuelven monoclínicas. Las partículas que permanecen en el estado tetragonal lo hacen debido a la constricción elástica que impone la matriz cúbica que se opone al cambio de volumen asociado con la transformación martensítica. Las partículas de fase *t* están, por lo tanto, en un estado metaestable. Se ha encontrado que la inhibición de la transformación martensítica a monoclínica depende del tamaño de las partículas, de modo que es más probable que las más finas permanezcan en el estado tetragonal metaestable. Las PSZ tienen baja *conductividad térmica*, casi invariante con la temperatura, y un elevado *coeficiente de dilatación térmica*. Estas características las convierten en adecuadas para recubrimientos de aislamiento térmicos sobre sustratos metálicos. Por un lado, la baja *conductividad térmica* se traduce en un fuerte gradiente térmico a través del recubrimiento de PSZ, con lo que se protege al sustrato metálico de entornos de alta temperatura. Por otro lado, la mayor similitud entre los coeficientes de dilatación de recubrimientos y sustrato minimiza las tensiones mecánicas que puedan originarse por la desigual dilatación.

Finalmente, con pequeñas cantidades de itria, típicamente de solo el 3 % molar, las circonas exhiben una fina microestructura (con tamaño de grano de solo 1 μm) y son completamente tetragonales, pese a lo que indica el diagrama de equilibrio. La total inhibición de la transformación martensítica se produce como consecuencia del fino tamaño de grano de la fase tetragonal de partida (que se alcanza mediante técnicas pulvimetalúrgicas). Estas circonas son conocidas como **policristales de circona tetragonal** (TZP)[42].

Tanto las TZP como las PSZ gozan de buenas propiedades mecánicas, especialmente, en lo referente a la denominada *tenacidad a la fractura*.

El segundo ejemplo de una cerámica técnica es el **sialón**, emparentado con el nitruro de silicio. El Si_3N_4 es una cerámica técnica con unas excelentes cualidades, pero cuya producción entraña grandes dificultades. En particular, es casi imposible fabricar este nitruro sin porosidad. Pueden conseguirse densidades más altas empleando técnicas de consolidación como el prensado en caliente, pero el proceso se encarece con ello y se ve restringido a formas simples. El atractivo de los sialones es que tienen propiedades similares a las del nitruro de silicio, pero son más fáciles de fabricar.

La estructura cristalina del llamado β-Si_3N_4 está constituida por bloques tetraédricos de SiN_4, tal como se muestra en la Figura 12.53. Pues bien, los sialones pueden considerarse soluciones sólidas sustitutivas, en las que el disolvente es el β-Si_3N_4 y algunos átomos de silicio han sido reemplazados por átomos de aluminio, mientras que algunos átomos de nitrógeno han sido reemplazados por átomos de oxígeno. Las soluciones sólidas así obtenidas se denominan *β-sialones*. La fórmula química de los *β*-sialones es, por consiguiente,

[40] De *Fully Stabilized Zirconia*.

[41] De *Partially Stabilized Zirconia*.

[42] De *Tetragonal Zirconia Polycrystals*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, en la que z, que denota el grado de sustitución de Si por Al y el de N por O, tiene un valor máximo de 4.5.

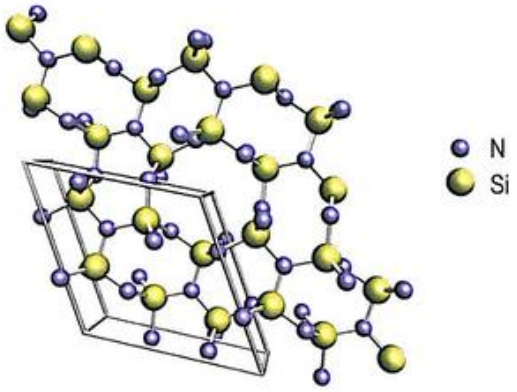


Figura 12.53. Estructura cristalina del β-Si_3N_4. Puede considerarse que los sialones se obtienen a partir de esta estructura sustituyendo átomos de Si por átomos de Al y átomos de N por átomos de O.

La gran ventaja de los sialones, en lo que a su fabricación se refiere, es que, mediante el control apropiado de la composición (incluyendo la adición de óxidos tales como la magnesia), puede formarse una razonable cantidad de líquido a relativamente bajas temperaturas, lo cual facilita la densificación por vitrificación, haciendo innecesario el prensado en caliente.

Un sialón producido de esta manera debería tener una buena combinación de propiedades a temperatura ambiente y algo superiores, pero no podría ser empleado en aplicaciones donde la temperatura se mantuviera por encima de los 1 000 °C. Esta restricción operativa se debe a la presencia de una fase vítrea intergranular continua que se ablanda a altas temperaturas.

Pueden obtenerse sialones con mejores prestaciones a alta temperatura mediante la adición de itria, Y_2O_3. Como antes, la densificación tiene lugar vía fase líquida, pero, en este caso, el líquido contiene Y_2O_3 y, durante el enfriamiento, vuelve a formarse una fase vítrea intergranular. Sin embargo, por un tratamiento térmico posterior (*cocción*) a 1 400 °C, o por enfriamiento controlado desde la temperatura de cocción, el vidrio reacciona para dar *granate* de Al-Y cristalino ($Y_3Al_5O_{12}$, más conocido por el acrónimo YAG[43]) en los límites de grano, y un sialón diferente con una composición algo cambiada:

$$\underset{\text{sialón con } z=1}{Si_5AlON_7} + \underset{\text{vidrio}}{Y-Si-Al-O-N} \rightleftharpoons \underset{\text{sialón}}{Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}} + \underset{\text{YAG}}{Y_3Al_5O_{12}} \qquad (12.11)$$

El YAG consigue que los sialones mantengan la resistencia a temperaturas superiores a los 1 400 °C.

[43] De la designación inglesa *Ytrium Aluminium Garnet*.

12.7. El sistema Ga-As

No quisiéramos dar la falsa impresión de que los diagramas de equilibrio son solo útiles para el diseño y control de las propiedades mecánicas de los materiales. Como contraejemplo, analicemos el sistema Ga-As, que es de singular importancia en la tecnología electrónica de los semiconductores.

Como se aprecia en la Figura 12.54, el diagrama del sistema Ga-As puede considerarse constituido por dos diagramas de fases eutécticos del tipo II puestos uno junto al otro, y con los puntos eutécticos tan próximos a los ejes verticales que ni siquiera se aprecian en la representación, a menos que se amplíen las zonas extremas. La característica fundamental del diagrama es la presencia de un compuesto estequiométrico, de composición equiatómica para sus componentes, que es, además, de fusión congruente. Este hecho es el que permite considerar el diagrama como la unión de estos otros dos sistemas, Ga-GaAs y GaAs-As, pues el compuesto divide en dos mitades al diagrama Ga-As.

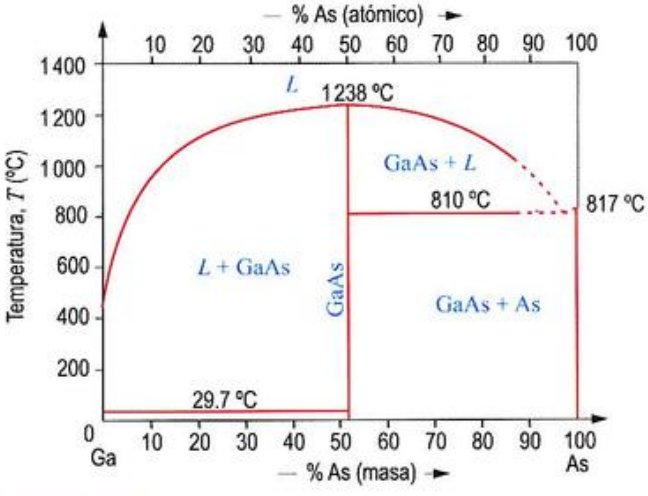


Figura 12.54. Diagrama de equilibrio del sistema Ga-As.

Una de las técnicas más importantes de crecimiento de monocristales en la fabricación de láseres y diodos semiconductores es la denominada *epitaxia de fase líquida*. Esta técnica se comprende perfectamente a la vista del diagrama de la Figura 12.54. Consideremos una solución líquida de Ga y As, rica en el primero (con el 90 % en masa de Ga, por ejemplo), que está siendo enfriada lentamente justo por debajo de 930 °C, de tal modo que nos estamos adentrando en la zona bifásica (L + GaAs) del diagrama. De acuerdo con el diagrama, durante este enfriamiento, una pequeña cantidad de fase sólida (GaAs) comenzará a precipitar en el seno de la solución líquida. De este modo, si el líquido estuviese bañando la superficie de un monocristal también de GaAs, es fácilmente comprensible que sobre él iría depositándose

sólido GaAs, capa tras capa, y respetando la orientación cristalográfica del soporte (del monocristal de GaAs). Pues bien, esto es, en esencia, el *crecimiento epitaxial*.

12.8. Diagramas de sistemas moleculares

Los diagramas de fases también pueden incluir componentes moleculares. La Figura 12.55 presenta los diagramas de los sistemas moleculares fenol-agua (C_6H_5OH-H_2O) y fenol-anilina (C_6H_5OH-$C_6H_5NH_2$). Este último contiene un compuesto intermolecular y forma dos eutécticos. El sistema fenol-agua contiene una región en la que coexisten dos líquidos inmiscibles. A 0 °C, el agua solo puede disolver un 8 % en masa de fenol; por el contrario, el fenol líquido puede disolver un 20 % en masa de agua. La solubilidad mutua aumenta con la temperatura y llega a ser total a la temperatura de 68 °C, lo que quiere decir que, por encima de esta temperatura, aparecerá en el diagrama una región monofásica en la que los dos líquidos forman una disolución, pero, por debajo de la línea de solubilidad, debe existir una *región de inmiscibilidad*. La existencia de regiones de inmiscibilidad no es exclusiva de este sistema (también la exhibe el familiar sistema aceite-agua) ni tampoco es exclusivo de los sistemas moleculares, porque también está presente en sistemas menos familiares como el Ag-Ni o el Fe-O.

Dentro de los materiales moleculares, los cristales líquidos constituyen una excelente oportunidad para estudiar nuevos diagramas. La primera observación del comportamiento de los cristales líquidos se atribuye normalmente a Reinitzer, un biólogo austriaco que, en 1888, encontró dos puntos de fusión distintos en un derivado del colesterol. Los cristales líquidos se denominan más formalmente **mesofases** (del griego *mesos*, que significa *intermedio*) por su comportamiento intermedio entre las fases líquidas y las sólidas. Existen dos familias de mesofases, que se distinguen por cómo se describen en relación al diagrama de fase. Las **mesofases liotrópicas**, generalmente, corresponden a una concentración particular o a un rango de concentraciones de soluto en un disolvente líquido común. Por ejemplo, el jabón y el agua pueden formar una variedad de mesofases de cristales líquidos a medida que el jabón penetra entre las capas de moléculas de agua, debilita el enlace entre sus grupos polares y permite nuevas reordenaciones estructurales. Un gran número de sistemas biológicos exhiben esta clase de comportamiento y a ellas se recurre para describir ciertos transportes químicos complejos a través de las paredes celulares de los organismos vivos. Este tipo de material está siendo utilizado en ciertos productos cosméticos en los que sus propiedades se aprovechan para ayudar en la penetración de los ingredientes activos al interior de las células, pero, hasta el presente, ninguno es utilizado en dispositivos electrónicos de visualización (*displays*).

Los cristales líquidos de interés para nosotros son los denominados **mesofases termotrópicas**. Aquí la fase cristalina está asociada primariamente con la temperatura en lugar de con la composición. Para ser útiles, las fases termotrópicas deben ser estables en un rango amplio de temperatura (esto es especialmente importante para los *displays*). Uno de los aspectos cruciales del desarrollo de los cristales líquidos ha sido la extensión de su rango de estabilidad mediante «aleado».

La Figura 12.56 muestra el diagrama de fases típico de un sistema en el que aparece un cristal líquido. La fase del diagrama con el comportamiento del cristal líquido es la nombrada como *nemática*. Las moléculas de esta fase, debido a su particular naturaleza y forma de bastoncillo, tienden a alinearse paralelamente, lo que confiere al material cierto orden de largo alcance (Apartado 5.3 del Capítulo 5). Claramente, la composición *c* es la que consigue que la estabilidad abarque el rango de temperaturas más amplio.

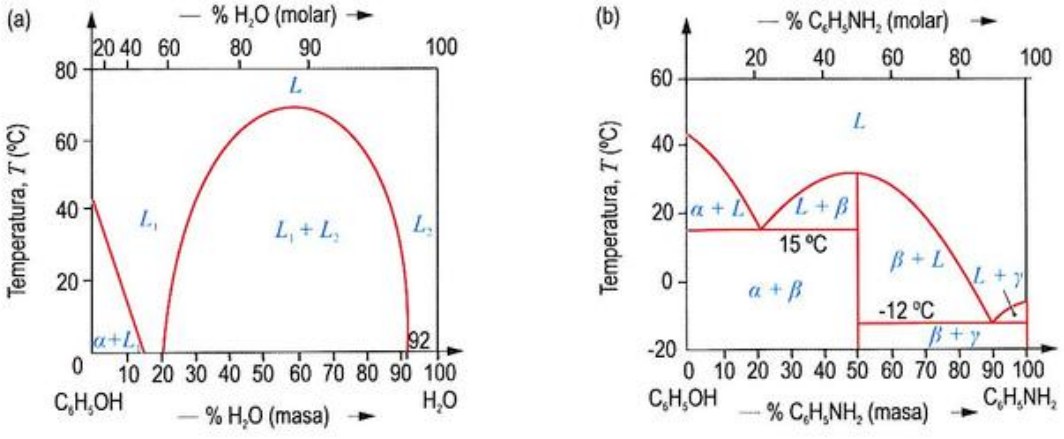


Figura 12.55. Diagramas de equilibrio de los sistemas: (a) fenol-agua y (b) fenol-anilina.

© Ediciones Paraninfo

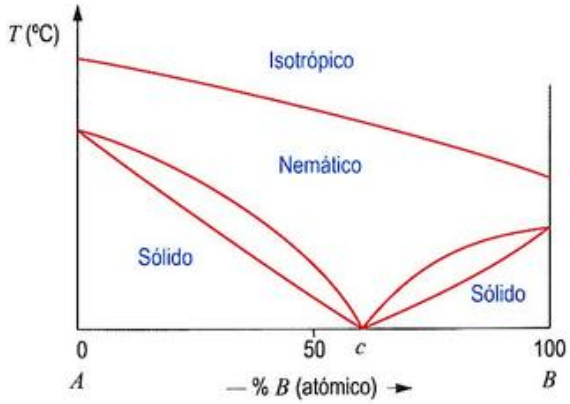


Figura 12.56. Diagrama típico de un cristal líquido.

12.9. Diagramas de sistemas poliméricos

Al igual que las aleaciones metálicas, las «aleaciones» o mezclas poliméricas deben, idealmente, formar un material macroscópicamente homogéneo, en el cual las posibles fases estén finamente dispersas y homogéneamente distribuidas. Para ello, es muy importante evitar la segregación de fases altamente viscosas que tiene lugar durante el enfriamiento de algunas de estas mezclas.

Los diagramas de fases son también útiles para los materiales poliméricos. Pero, si el diagrama de fases es una herramienta básica y ampliamente extendida en el estudio de materiales metálicos y cerámicos, no sucede lo mismo para los materiales poliméricos. La razón estriba en que estos últimos no suelen crearse a partir de mezclas de dos o más polímeros diferentes, es decir, no es tan común encontrar «aleaciones» poliméricas. Esta tendencia lleva unos años invirtiéndose y, ya en el año 1990, los polímeros creados a partir de mezclas suponían en torno al 20 % de la producción total. La causa de este cambio de tendencia es la búsqueda de mejoras en sus propiedades y el abaratamiento de los costes de producción. A raíz de este auge, cada vez se está dedicando más atención al estudio de las fases que aparecen en mezclas poliméricas, lo que ha dado lugar a diagramas como los que se muestran en la Figura 12.57.

Pese a su escasa difusión, los diagramas de materiales poliméricos pueden resultar muy interesantes. Una mezcla de poliestireno (PS) y ciclohexano (C_6H_{12}) es un líquido monofásico por encima de 25 °C. A temperaturas ligeramente inferiores (Figura 12.58a), el líquido se segrega en dos fases, como evidencia el hecho de que el material cobre un aspecto turbio. Las pequeñas gotitas de la emulsión dispersan la luz cuando la composición se sitúa en la región de inmiscibilidad. La Figura 12.58b muestra esta región de inmiscibilidad para el sistema poliestireno-polibutadieno (PS-PBD).

Las microestructuras que contienen dos de tales fases poliméricas inmiscibles se denominan *mezclas poliméricas*[44] y son ampliamente utilizadas en la fabricación de objetos que requieran alta resistencia al impacto (como los parachoques de automóviles, cascos, etc.).

Estas aleaciones poliméricas pueden formarse mediante simple mezcla mecánica por medio de alguna técnica de separación de fases, o mediante el empleo de copolímeros en bloque o en injerto. Su reciente desarrollo ha llevado a una sorprendente mejora en muchas propiedades.

Las aleaciones más simples son las obtenidas por la mezcla mecánica de dos o más fases. Más interesante es la for-

[44] O también *poliblendas*, del inglés *polyblend*, esto es, mezcla de polímeros.

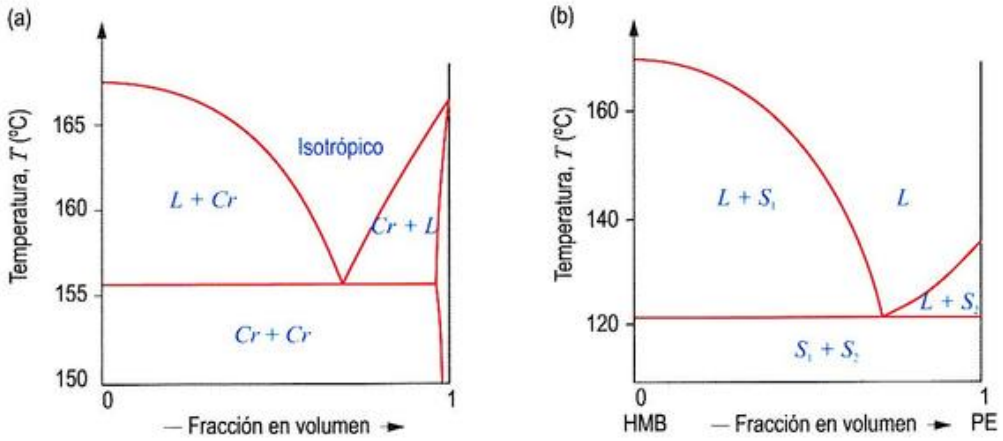


Figura 12.57. (a) Diagrama de fases genérico de dos polietilenos con diferente masa molecular media (*Cr* hace referencia a fase cristalina) y (b) diagrama de fases para el sistema hexametilbenceno (HMB)-polietileno (PE). En ambos diagramas, en el eje de abscisas, se indica la fracción volumétrica.

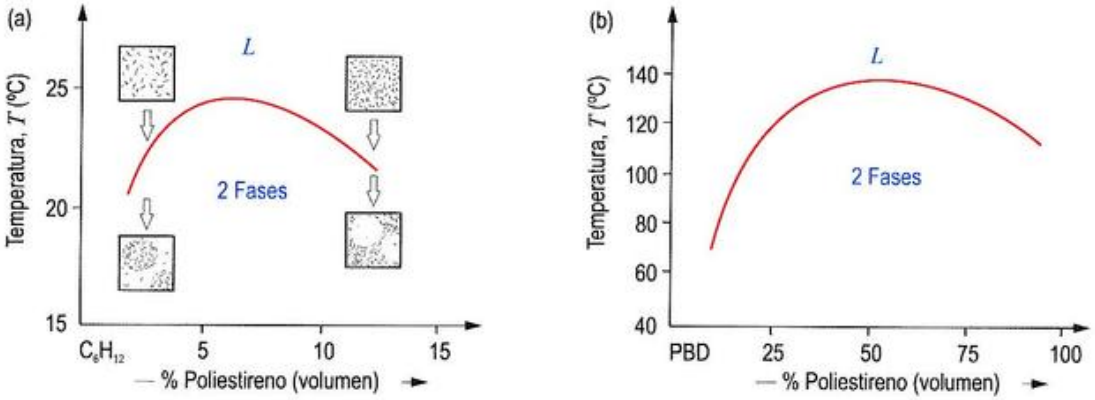


Figura 12.58. Regiones de inmiscibilidad en los sistemas: (a) poliestireno-ciclohexano y (b) poliestireno-polibutadieno.

mación de una mezcla multifásica mediante la técnica de la separación de fases. Por medio de ella, en una mezcla que inicialmente era una solución sólida (monofásica), ya sea por efecto de un cambio de temperatura o por la eliminación del disolvente, se logra provocar inmiscibilidad, lo que produce la segregación de diferentes fases. Un típico ejemplo es el de un material polimérico bifásico constituido por dos fases amorfas: una matriz (un copolímero aleatorio, por ejemplo de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo) y otra fase dispersa (por ejemplo, un copolímero de estireno y de metilmetacrilato). Este material es muy empleado en la industria alimentaria para el empaquetado de preservación de alimentos, en el que se requiere alta transparencia y baja permeabilidad al oxígeno; dos características que reúne perfectamente este material. (Tanto la cantidad como el tamaño de la fase dispersa son extremadamente importantes para conseguir las propiedades óptimas).

Los copolímeros en bloque proporcionan una alternativa válida a la obtención de mezclas bifásicas por los procedimientos de separación de fase o de mezcla mecánica. El poliestireno (PS) y el polibutadieno (PBD) no forman una única fase como sí lo hacen, por ejemplo, el PS y el PPO[45]. En su lugar, se segregan en dos fases distintas, de forma análoga a lo que sucede con el agua y el aceite. Además, el estireno y el butadieno pueden ser copolimerizados en la misma cadena. Esta copolimerización, como se sabe, puede hacerse de modo aleatorio o, con procedimientos apropiados, siguiendo determinadas pautas o patrones. Si el resultado final es una cadena constituida por una secuencia de bloques, como se esquematiza en la Figura 12.59a, se dice que se ha obtenido un *copolímero en bloque*.

La primera goma artificial, el caucho buna, era un copolímero de este tipo que contenía bloques de meros de estireno y bloques de meros de butadieno (Figura 12.59b). Durante el procesado, bloques similares de cada una de las especies tienden a agruparse formando pequeños dominios y se origina así una mezcla bifásica. Estos dominios, que son de tamaño submicrométrico (de 10 nm a 100 nm), propor-

[45] El PPO es el polióxido de fenilo. La sigla proviene de la denominación inglesa *polyphenylene oxide*.

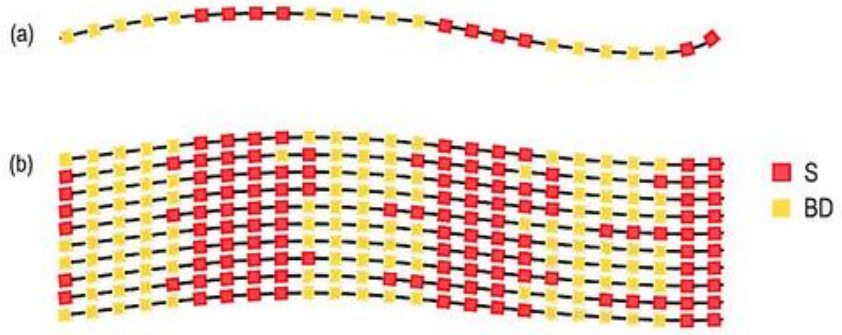


Figura 12.59. Esquema de copolimerización en bloque. (a) Una única cadena constituida por bloques de meros de estireno (S) y de butadieno (BD). (b) La separación parcial de fases origina dominios de uno u otro de los componentes. Los dominios de poliestireno son rígidos ya que su T_v se sitúa por encima de la temperatura ambiente. Los dominios de polibutadieno son elásticos e introducen tenacidad al plástico. Los dominios contiguos se unen unos con otros por los enlaces covalentes del interior de las cadenas poliméricas. Los enlaces entre cadenas son más débiles porque son enlaces secundarios.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

cionan una microestructura que contiene poliestireno rígido y polibutadieno flexible, una combinación que lleva a un incremento notable de la tenacidad.

Existe una diferencia significativa entre las microestructuras formadas por copolimerización en bloque y las formadas por mezcla o separación de fase. En los copolímeros en bloque, la misma cadena molecular se extiende desde un dominio (fase) al siguiente, como se muestra esquemáticamente en la Figura 12.59b. Esta estructura proporciona una ligadura covalente muy fuerte (de los enlaces intramoleculares) entre las dos fases. Por el contrario, en los materiales poliméricos obtenidos por mezcla o separación de fase, las moléculas en la interfase están unidas solo por débiles enlaces secundarios.

Los *copolímeros en injerto* proporcionan una forma alternativa para el establecimiento de enlaces a través de las fronteras de fases. El muy utilizado acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) es una «aleación» que posee una matriz de un copolímero de estireno y acrilonitrilo en el que se han injertado meros de butadieno (Figura 12.60).

Aquí, de nuevo, los dominios elastoméricos se forman en el producto durante el procesado, como sucedía para el caucho buna (Figura 12.59b). Igualmente, estos dominios se unen a los dominios vecinos del copolímero de estireno y acrilonitrilo por medio de las columnas vertebrales de las macromoléculas.

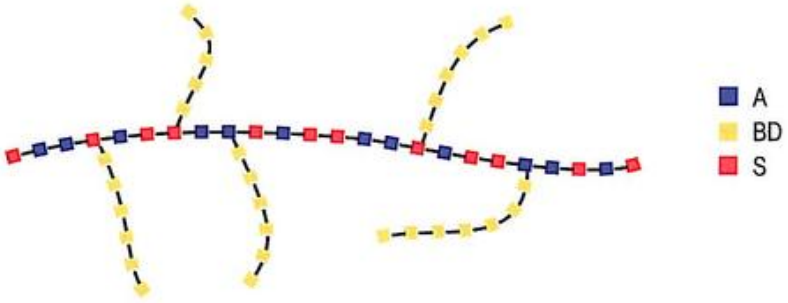


Figura 12.60. Copolímero en injerto (esquema de polímeros de ABS). Un copolímero aleatorio de estireno y acrilonitrilo posee injertos de butadieno. Aunque enganchados a la cadena principal, los injertos gomosos del butadieno pueden desarrollar dominios elásticos. Estos dominios añaden tenacidad al ya de por sí muy duro acrilonitrilo-estireno.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

12.1. Considere un acero no aleado del 1.20 % C. Dicho acero se ha enfriado en condiciones de equilibrio desde 1 020 °C hasta 729 °C.

a) Realice el análisis de fase de dicho acero a 729 °C.

b) Dibuje la microestructura correspondiente señalando los constituyentes estructurales.

Solución: (a) 92.74 % de austenita y 7.26 % de cementita.

12.2. El mismo acero del 1.20 % C del problema anterior ha continuado enfriándose, en condiciones de equilibrio, desde 729 a 725 °C.

a) Calcule los constituyentes estructurales en estas condiciones (a 725 °C).

b) Dibuje la microestructura señalando los constituyentes estructurales.

Solución: (a) 92.74 % de perlita y 7.26 % de cementita.

12.3. La *maquinabilidad* del acero del problema anterior (1.20 % C) puede mejorarse notablemente si se mantiene a la temperatura de 725 °C durante 24 h y se enfría, posteriormente, al aire hasta la temperatura ambiente.

a) Realice un análisis de fases de este acero (tras 24 h a 725 °C).

b) Trace un dibujo de la microestructura (tras 24 h a 725 °C) señalando los constituyentes estructurales.

c) Dibuje la estructura final una vez enfriado el material desde 725 °C hasta la temperatura ambiente, señalando los microconstituyentes estructurales.

Solución: (a) 82.31 % de ferrita y 17.69 % de cementita.

12.4. Se ha realizado el análisis químico de una aleación Fe-C, y se ha hallado que contiene 7 kg de C por tonelada de aleación.

a) Realice el análisis de fases de una muestra de esa aleación a 728 °C.

b) Un trozo de 650 g de la misma aleación se ha calentado a 890 °C hasta alcanzar el equilibrio. Calcule el porcentaje de intersticios octaédricos que ocupa el carbono.

Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol y M(C) = 12.01 g/mol.

Solución: (a) 9.36 % de ferrita y 90.64 % de austenita. (b) 3.28 %.

12.5. Para una pieza de acero al carbono, se ha determinado que la cantidad de perlita a temperatura ambiente es del 40 % en masa. Determine la composición nominal de la pieza de acero.

Solución: 0.32 % C.

12.6. Del estudio metalográfico de una muestra de acero, se obtiene la información siguiente:

- Un porcentaje del área de la imagen (que, tras la correspondiente transformación a porcentaje en masa, resulta ser de un 10.225 %) está ocupado por cementita en forma de laminillas (formando parte de un eutectoide).
- Además del mencionado eutectoide, se observa otro microconstituyente que rodea al eutectoide, formando una red.

Conocidos estos datos:

a) Calcule la composición de dicho acero.

b) Dibuje la curva de enfriamiento de este acero, indicando las fases, microconstituyentes y un esquema de la microestructura en cada tramo.

c) Si se dispone de 50 kg de Fe, determine qué cantidad de cementita habría que añadir para obtener la composición de este acero.

Solución: (a) 1.26 % C. (c) 11.599 kg.

© Ediciones Paraninfo

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

12.7. En una empresa de mecanizado de piezas, han determinado que, con las herramientas de las que disponen, solo pueden mecanizar correctamente aceros con contenidos de cementita en red inferiores al 20 %, siempre que, además, el contenido de cementita en el eutectoide sea superior al 10 %.

a) Determine la composición máxima del acero recocido que pueden emplear.

b) Razone si existe alguna alternativa que permita mecanizar estos aceros con mayor facilidad.

Solución: (a) 1.95 % C. (b) Globulización.

12.8. Los aceros *Dual Phase* son actualmente muy utilizados en automoción gracias a su buena combinación de resistencia a la tracción y ductilidad. Estas propiedades se alcanzan gracias a que su microestructura está compuesta por una matriz ferrítica en la que se disponen «islas» de martensita.

a) Determine el tratamiento térmico al que es necesario someter a un acero para conseguir dicha microestructura y argumente si valdría cualquier tipo de acero.

b) Imagínese que está interesado en fabricar una pieza de acero Dual Phase de modo que contenga un 40 % en masa de martensita. En la empresa en la que trabaja, se dispone de dos hornos que, por los elementos que allí se tratan, están permanentemente a las temperaturas de 870 y de 820 °C. Si desea fabricar varias piezas de este acero Dual Phase, determine cuál es el contenido en C del acero que debe escoger considerando que el tratamiento debe iniciarse con una austenización.

c) Si pudiese alterar la temperatura de los hornos hasta en 20 °C, razone qué acero escogería entonces.

Suponga líneas rectas en el diagrama Fe-Fe_3C para realizar los cálculos.

Solución: (a) Acero hipoeutectoide. Calentamiento hasta región $\alpha + \gamma$ seguido de temple. (b) No es posible. (c) 0.15 % C.

12.9. Considere un acero no aleado del 0.4 % C (A_1 = 730 °C, A_3 = 780 °C, M_s = 320 °C y M_f = 60 °C). Una barra (∅ 25 mm) de este acero se ha templado en aceite y ha resultado una microestructura no homogénea: el núcleo de la barra tiene la microestructura propia de un acero normalizado, y la zona superficial tiene estructura de temple perfecto. En la zona entre núcleo y periferia, la microestructura es intermedia entre las anteriores.

a) Dibuje el diagrama TTT y el diagrama TC del acero.

b) Superponga sobre el diagrama TC de este acero las curvas de enfriamiento que han seguido cada una de las tres regiones obtenidas en la barra.

c) Dibuje en un mismo círculo (imitando la sección transversal de la barra) las tres microestructuras obtenidas.

12.10. Un delgado alambre (∅ 2 mm) del acero no aleado del problema anterior, que se encontraba en estado normalizado, se ha sometido a los siguientes tratamientos sucesivos; es decir, uno tras otro:

- Calentamiento a 850 °C durante 1 h.
- Pasado rápidamente a un baño líquido a 710 °C, en el que se ha mantenido durante 40 min (tiempo suficiente para alcanzar la transformación total).
- Enfriamiento en agua a 25 °C, en la que se ha mantenido durante 10 min con agitación.
- Calentamiento a 800 °C durante 1 h.
- Enfriamiento rápido en agua a 86 °C.
- Enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente.

Conocidos estos datos:

a) Marque estos tratamientos en el diagrama que considere más adecuado para su estudio.

b) Dibuje las microestructuras existentes tras cada una de esas etapas sucesivas, indicando los microconstituyentes presentes y sus porcentajes (siempre que tenga datos para conocerlos).

c) Considere ahora dos cilindros de Ø 60 mm, uno de ellos fabricado con acero no aleado del 0.4 % C y el otro, con acero del 0.4 % C, el 1.5 % Mn y el 4 % Cr. Las dos piezas son austenizadas a 850 °C durante 1 h y, posteriormente, templadas en aceite a 50 °C. Dibuje sendas secciones de estos cilindros e indique las diferencias microestructurales esperables.

12.11. Un eje cilíndrico (Ø 50 mm) de un acero no aleado del 0.20 % C se ha templado en aceite a 50 °C. Tras el tratamiento, dicho eje se ha cortado transversalmente y se ha observado al microscopio, con lo que se ha constatado que la microestructura no es homogénea en toda la sección.

a) Dibuje un esquema de la sección transversal del eje mostrando las posibles microestructuras obtenidas y señale los microconstituyentes.

b) Si se hiciese un barrido de durezas a lo largo de una sección transversal de ese eje, se obtendría una curva *dureza* vs. x (variable que recorre el diámetro). Represéntela.

- Argumente qué podría hacerse sin cambiar de acero, para tratar de aplanar esa curva.
- Refleje en un diagrama TC las medidas adoptadas en el apartado previo.

c) Un ingeniero ha sugerido que la curva de dureza de ese cilindro templado podría haberse obtenido casi plana utilizando un acero aleado al Cr-Ni-Mo del mismo contenido de carbono (por ejemplo: Fe-0.38C-0.9Cr-1.9Ni-0.35Mo).

- Ilustre la nueva situación (empleo del acero aleado) con el correspondiente diagrama TC y las curvas de enfriamiento respectivas.
- Señale los microconstituyentes estructurales a lo largo de la sección del eje tras las nuevas condiciones.

12.12. Una aleación binaria Fe-C que contiene el 2.5 % C es enfriada desde el estado líquido. Dibuje las microestructuras resultantes en las siguientes situaciones:

a) La aleación es enfriada rápidamente (al aire) hasta 850 °C.

b) La aleación es enfriada lentamente hasta 850 °C.

c) La aleación es enfriada lentamente hasta 850 °C y, posteriormente, se enfría rápidamente (al aire) hasta temperatura ambiente.

d) En esta última situación, indique si habría algún cambio microestructural en caso de que la aleación contuviese un 0.06 % Mg.

12.13. Considere un acero no aleado del 0.25 % C, en estado normalizado, y una fundición blanca del 2.5 % C. Ambos materiales se han calentado en atmósfera protectora a 910 °C durante 24 h, tras lo cual se enfrían lentamente en el horno hasta la temperatura ambiente.

a) Realice un dibujo de las microestructuras de los dos materiales de partida, señalando los microconstituyentes estructurales.

b) Represente las microestructuras finales, tras el tratamiento, del acero y de la fundición señalando sus microconstituyentes. Indique, además, cómo se denominan los materiales finales resultantes del tratamiento.

c) Calcule los porcentajes de los constituyentes estructurales del acero y de la fundición así tratados.

Solución: (b) Acero hipoeutectoide, fundición maleable (americana) ferrítica. (c) Acero: 69.52 % α y 30.48 % Fe_3C. Fundición: 97.5 % α y 2.5 % $C_{(gr)}$.

12.14. Considere una pieza de 10 g de acero ordinario del 0.35 % C recocido y otra pieza de 100 g de una fundición gris perlítica obtenida por enfriamiento en molde de arena hasta la temperatura ambiente.

a) Dibuje las microestructuras finales de estos dos materiales férreos, con indicación de fases y constituyentes.

b) Determine el porcentaje de carbono de la fundición sabiendo que la cantidad de cementita en este material es 2.85 veces la cantidad de ferrita en la perlita de la pieza de acero.

Solución: (b) 2.59 % C.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

12.15. Una muestra de una aleación Al-Cu, tras ser pulida, se ha estudiado mediante análisis de imagen. A partir de la porción de superficie estudiada, se ha determinado que los poros tienen geometría esferoidal y tamaño muy uniforme, con un radio medio de 12 μm. Además, se ha determinado que las partículas de precipitado (Al_2Cu) ocupan el 5 % de la superficie estudiada. Por otra parte, se ha pesado y medido la muestra y se han obtenido unos valores de 22.16 g y 8 cm^3. Determine la composición de la aleación y el número de poros en la muestra.
Dato: $\delta(Al) = 2.7\ g/cm^3$ y $\delta(Al_2Cu) = 4.35\ g/cm^3$. Suponga que no hay nada de Cu en solución sólida.

Solución: (a) 4.21 % Cu. (b) 63 551 301 poros.

12.16. En determinadas condiciones, la sílice SiO_2 (T_F = 1 726 °C) y la alúmina Al_2O_3 (T_F = 2 054 °C) forman un compuesto intermedio denominado mullita $3(Al_2O_3)\cdot 2(SiO_2)$. Este aparece mediante un proceso de fusión incongruente, a la temperatura de 1 890 °C, a partir de Al_2O_3 y un líquido de composición del 65 % molar de Al_2O_3. A la temperatura de 1 587 °C, la mullita forma con la sílice un eutéctico que contiene un 5 % molar de Al_2O_3.

a) Dibuje el diagrama de fases SiO_2-Al_2O_3 de forma aproximada en función del porcentaje molar de Al_2O_3.

b) Un material cerámico refractario puede obtenerse al calentar la materia prima caolín y eliminar así el agua de hidratación a través de la reacción:

$$Al_2(Si_2O_5)\,(OH)_4 \xrightarrow{1\,450\ °C} (Al_2O_3)\cdot 2(SiO_2) + 2H_2O\uparrow$$

Realice el análisis de fases del material refractario obtenido y dibuje la microestructura a temperatura ambiente.

c) Sabiendo que la mullita no es realmente un compuesto estequiométrico, sino una solución sólida que se extiende entre el 60 % y el 64 % molar de Al_2O_3, indique qué tipo y cantidad de defectos puntuales debe contener el material con un 64 % de Al_2O_3 respecto al de composición estequiométrica (60 % molar de Al_2O_3).

Solución: (b) 44.5 % molar de SiO_2 y 55.5 % molar de mullita. (c) 3 SiO^{4+} se sustituyen por 4 Al^{3+}.

PREGUNTAS TIPO TEST

12.1. La cementita eutéctica aparece durante el enfriamiento de las aleaciones Fe-C a menor temperatura que la cementita eutectoide.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.2. El contenido de carbono de un acero eutectoide es del:
a) 0.02 %.
b) 0.77 %.
c) 2.11 %.
d) 4.30 %.

12.3. Respecto a los tratamientos térmicos de los aceros al carbono:
a) El revenido es un tratamiento previo al temple.
b) En la etapa de calentamiento, nunca debe alcanzarse la región austenítica.
c) El temple se realiza sacando la pieza del horno y dejándola enfriar al aire.
d) El tratamiento de temple da lugar a una estructura muy dura y frágil.

12.4. En un acero, al aumentar su contenido en carbono, aumenta tanto su resistencia a tracción como su ductilidad.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.5. Una de las siguientes fases del diagrama de los aceros presenta estructura CCC (cúbica centrada en las caras), ¿de cuál se trata?
a) Ferrita-α.
b) Ferrita-δ.
c) Austenita.
d) Cementita.

12.6. La cementita terciaria aparece en la estructura de los aceros hipereutectoides.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.7. En un acero al carbono, enfriado en las condiciones del diagrama Fe-Fe_3C, la cementita primaria aparece cuando su composición es:
a) $0 < \%C < 0.02$.
b) $0.02 < \%C < 0.77$.
c) $0.77 < \%C < 4.3$.
d) $\%C > 4.3$.

12.8. En relación a la austenita, indique la opción incorrecta:
a) Es una solución sólida intersticial de C en Fe de estructura CCI.
b) La máxima solubilidad de C en Fe-γ es de, aproximadamente, el 2.1 %.
c) Es la estructura de partida para realizar el temple.

12.9. Cuál de las siguientes fases de equilibrio que pueden aparecer en un acero es la más dura:
a) Ferrita-α.
b) Austenita.
c) Ferrita-δ.
d) Cementita.

12.10. La austenita (Fe-CCC) disuelve menos cantidad de carbono que la ferrita (Fe-CCI) debido a que tiene una estructura más compacta.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.11. La perlita, que aparece en muchos aceros, es:
a) Una fase metálica.
b) Un carburo intersticial.
c) Un agregado de ferrita y cementita.
d) Una solución sólida intersticial.

12.12. La perlita es más fina en un acero:
a) Recocido.
b) Normalizado.
c) Templado perfectamente.
d) Deformado y recristalizado.

12.13. Considere la microestructura de un acero no aleado del 0.30 % C a temperatura ambiente. Indique sus microconstituyentes:
a) Ferrita y perlita.
b) Perlita y cementita secundaria.
c) Austenita y perlita.
d) Ninguna de las anteriores opciones es válida.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

12.14. Dos aceros al carbono hipoeutectoides de la misma composición han sido uno recocido y otro normalizado. Señale, entre las siguientes, la respuesta que no es correcta:

a) El acero recocido ha sido enfriado en el horno y el normalizado, al aire.
b) La perlita del acero recocido es más fina que la del normalizado.
c) La proporción de perlita en el acero recocido es menor que en el normalizado.
d) El acero recocido es más blando que el normalizado.

12.15. Indique los microconstituyentes de un acero al carbono del 1.3 % C a temperatura ambiente:

a) Ferrita y perlita.
b) Ferrita y cementita.
c) Cementita secundaria y perlita.
d) Ninguna de las anteriores opciones es válida.

12.16. Un acero al carbono contiene (en porcentaje en masa) un 92 % de ferrita y un 8 % de cementita. ¿Cuál es aproximadamente el contenido medio de C del acero en porcentaje en masa?

a) 0.84 %.
b) 0.10 %.
c) 0.53 %.

12.17. En un acero al carbono del 0.2 % C, en equilibrio, ¿qué cantidad aproximada de perlita podríamos encontrar a temperatura ambiente?

a) 25 %.
b) 50 %.
c) 75 %.

12.18. En un acero al carbono que ha sufrido una transformación martensítica, obtenida al enfriar rápidamente desde la zona austenítica, se obtiene una estructura de no equilibrio que tiene una mayor dureza y menor tenacidad.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.19. En un acero, la transformación martensítica tiene las siguientes características, menos una:

a) Inhibe la transformación eutectoide.
b) Es una fase con estructura tetragonal.
c) Se transforma rápidamente en $\alpha + Fe_3C$ a temperatura ambiente.

12.20. El tratamiento térmico de temple seguido de revenido se denomina *bonificado*.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.21. La microestructura típica resultante del temple perfecto de un acero contiene elevada cantidad de:

a) Ferrita.
b) Martensita.
c) Cementita.
d) Austenita.

12.22. Uno de los procedimientos siguientes no es un método de endurecimiento de aceros:

a) Deformación plástica en frío.
b) Revenido.
c) Transformación martensítica.
d) Temple.

12.23. En relación a los diagramas TTT:

a) Son válidos sin limitaciones para el estudio de cualquier tipo de tratamiento térmico en un acero.
b) Son independientes de la composición del acero.
c) No son exclusivos de las aleaciones no férreas.

12.24. La adición de Ni produce que las curvas de un diagrama TTT correspondientes a la transformación bainítica:

a) Se adelanten en el tiempo.
b) Permanezcan inalteradas.
c) Se retrasen en el tiempo.

12.25. Comparando los diagramas TTT de aceros al carbono hipo e hipereutectoides:

a) La distancia de la nariz al eje de T es menor en el del hipoeutectoide.
b) La temperatura M_s es la misma en ambos diagramas.
c) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

12.26. Comparando un diagrama TTT con el TC del mismo material, la temperatura M_s del TTT es:

a) Igual a la del TC.
b) Mayor a la del TC.
c) Inferior a la del TC.

12.27. Indique la microestructura de un acero al carbono con el 1 % C que es austenizado a 900 °C; posteriormente, enfriado en el horno hasta 300 °C; calentado de nuevo hasta 700 °C, temperatura que se mantiene por 8 h, y, por último, enfriado en aceite hasta temperatura ambiente.

a) Matriz de martensita, con esferoides de Fe_3C.
b) Matriz de perlita, con Fe_3C en red.
c) Matriz de α equiaxial, con esferoides de Fe_3C.

12.28. Un acero autotemplable es aquel en el que su velocidad crítica de temple es superior a la velocidad que se consigue con un enfriamiento al aire.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.29. Suponga un acero del 1 % C que, tras ser austenizado, es sometido a un temple hasta temperatura ambiente. Su microestructura tendría:

a) Únicamente martensita.
b) Martensita con austenita retenida.
c) Únicamente austenita retenida.
d) Martensita con ferrita.

12.30. La tendencia a la grafitización en un acero se ve favorecida por:

a) La presencia de elementos como el Cr.
b) La exposición corta a altas temperaturas.
c) Altos contenidos de silicio.

12.31. La microestructura de una fundición blanca consta de una matriz de cementita en la que se distribuye perlita, confinada en las regiones dendríticas de la austenita previa.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.32. ¿Qué material obtendría si a una mezcla de Fe con el 2.5 % C le aporta un elemento grafitizante y la somete a un enfriamiento lento desde el estado líquido hasta 850 °C para, posteriormente, seguir enfriándola lentamente hasta temperatura ambiente?

a) Fundición nodular ferrítica.
b) Fundición gris ferrítica.
c) Fundición nodular perlítica.

12.33. La ledeburita en una fundición es un agregado de austenita y cementita.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.34. Si a una mezcla de Fe con el 2.5 % C le aporta Mg y, además, S > 0.015 % y la somete a un enfriamiento lento desde el estado líquido hasta 850 °C para, posteriormente, enfriarla más rápidamente (al aire) hasta temperatura ambiente, obtendría una:

a) Fundición nodular martensítica.
b) Fundición gris perlítica.
c) Fundición nodular perlítica.

12.35. Las fundiciones maleables americanas se obtienen a partir de una fundición blanca a la que se somete a un calentamiento prolongado en la región entre el eutéctico y el eutectoide.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.36. ¿Qué material obtendría si a una mezcla de Fe con el 2.5 % C le aporta Mg y, además, S < 0.015 % y la somete a un enfriamiento lento desde el estado líquido hasta 850 °C para, posteriormente, enfriarla más rápidamente (en aceite) hasta temperatura ambiente?

a) Fundición gris martensítica.
b) Fundición gris perlítica.
c) Fundición nodular martensítica.

12.37. El fenómeno de endurecimiento por precipitación es la base de un tratamiento térmico de los aceros al carbono.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.38. Para evitar el quemado, un duraluminio (Al-4Cu), no puede ser calentado a una temperatura:

a) Superior a la eutectoide.
b) Superior a la eutéctica desplazada.
c) Superior a la peritéctica.
d) Las tres respuestas anteriores son incorrectas.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

12.39. El enfriamiento muy rápido, desde una temperatura de solubilización hasta temperatura ambiente, de una aleación Al-4Cu provocará:

a) Un material monofásico a causa del quemado de la aleación.
b) Un material monofásico consistente en una solución sólida sobresaturada.
c) Un material bifásico.

12.40. En relación a las aleaciones Al-Cu:

a) Se emplea como mecanismo de endurecimiento la transformación martensítica.
b) Generalmente, tras un proceso de solidificación, no presentan microsegregación interdendrítica.
c) Mediante la atemperación, trata de lograrse una fase rica en aluminio sobresaturada en cobre.
d) La maduración se realiza a temperaturas justo por encima de la eutéctica.

12.41. El envejecimiento o maduración es la última etapa de un endurecimiento por precipitación. En ella, se lleva el material a una temperatura en la que:

a) La velocidad de crecimiento es mucho mayor que la de nucleación.
b) La velocidad de nucleación es mucho mayor que la de crecimiento.
c) La velocidad de nucleación y la de crecimiento son del mismo orden.

12.42. Un duraluminio está sobreenvejecido (sobremadurado) cuando:

a) Ha alcanzado el máximo de dureza en el endurecimiento por precipitación.
b) La pieza se ha *quemado*.
c) La segunda fase precipitada ha alcanzado un tamaño visible al microscopio óptico.
d) El envejecimiento se alcanza a la temperatura ambiente.

12.43. Acerca del proceso de maduración, solo una de las siguientes afirmaciones es correcta:

a) El material se calienta a una temperatura justo por debajo de la línea de líquidus.
b) Si se sobrepasa un tiempo determinado a elevada temperatura, ocurre un fenómeno llamado *atemperación*.
c) La dureza obtenida es debida a precipitados submicroscópicos.
d) También es conocido con el nombre de sobreenvejecimiento.

12.44. En relación a las aleaciones Cu-Sn y Cu-Zn:

a) Las Cu-Sn se denominan *latones* y las Cu-Zn, *bronces*.
b) El Sn suele estar por debajo del 25 %, mientras que el Zn llega hasta el 50 % en masa.
c) Las Cu-Sn son, en general, más maquinables que las Cu-Zn.

12.45. El tratamiento de homogeneización de una microestructura es más efectivo tras una deformación en frío.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.46. La transformación eutectoide $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$ de la aleaciones Cu-Sn aparece en condiciones normales de enfriamiento debido al elevado coeficiente de interdifusión Cu-Sn.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.47. Las fases que aparecen en el diagrama Cu-Sn tienen alguna de estas características:

a) La fase α es la más dúctil y, además, la fase β es un compuesto que no aparece a temperatura ambiente.
b) Las fases β y δ son compuestos que aparecen a temperatura ambiente.
c) Las fases α y β son las de mayor dureza y resistencia al desgaste.

12.48. ¿Qué aleación de Cu-Sn usaría para fabricar monedas?

a) $20 < \%\ Sn < 25$.
b) $8 < \%\ Sn < 15$.
c) $\%\ Sn < 8$.

12.49. La elevada ductilidad de la fase α hace que los latones α se usen extensivamente en la fabricación de vainas para balas.

a) Verdadero.
b) Falso.

12.50. ¿Qué aleación de Cu-Zn usaría para construir un intercambiador de calor en ambientes marinos?
a) % Zn ≃ 40.
b) 20 < % Zn < 30.
c) % Zn < 20.

12.51. La dureza de los latones β los hace muy adecuados para fabricar elementos que deban resistir condiciones severas de desgaste.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.52. La elevada refractariedad de la alúmina pura se refleja en que permite trabajar a temperaturas de hasta 1 000 °C.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.53. En cuanto a la refractariedad se refiere:
a) La del Al_2O_3 es más elevada que las de la mullita y la cristobalita.
b) La de la mullita es más elevada que la de la alúmina, pero inferior a la de la cristobalita.
c) La de la mullita es inferior a la de la alúmina y a la de la cristobalita.

12.54. La mullita es un compuesto estequiométrico.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.55. En cuanto al polimorfismo de la circona:
a) La estructura cúbica es la que se da a menor temperatura.
b) La transformación de tetragonal a cúbica es de tipo martensítico.
c) La transformación de tetragonal a monoclínica supone un incremento de volumen.

12.56. Las PSZ tienen baja conductividad térmica y un elevado coeficiente de dilatación térmica.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.57. Con respecto al tratamiento térmico al que suele someterse a la circona PSZ:
a) Una fase consiste en calentarla hasta la zona de fase tetragonal (para formar esta fase finamente dispersa) y, posteriormente, enfriarla hasta la zona $t + c$.
b) Durante su enfriamiento hasta temperatura ambiente, la gran parte de las partículas de fase t sufren transformación martensítica.
c) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

12.58. La adición de itria a la circona inhibe la transformación $t \rightarrow m$.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.59. Los sialones son soluciones sólidas sustitutivas en las que el disolvente es el β-Si_3N_4 y algunos átomos de silicio han sido reemplazados por átomos de aluminio y otros de nitrógeno han sido reemplazados por fósforo.
a) Verdadero.
b) Falso.

12.60. Las aleaciones poliméricas pueden formarse mediante mezcla mecánica por alguna técnica de separación de fases o mediante el empleo de copolímeros en bloque o en injerto.
a) Verdadero.
b) Falso.

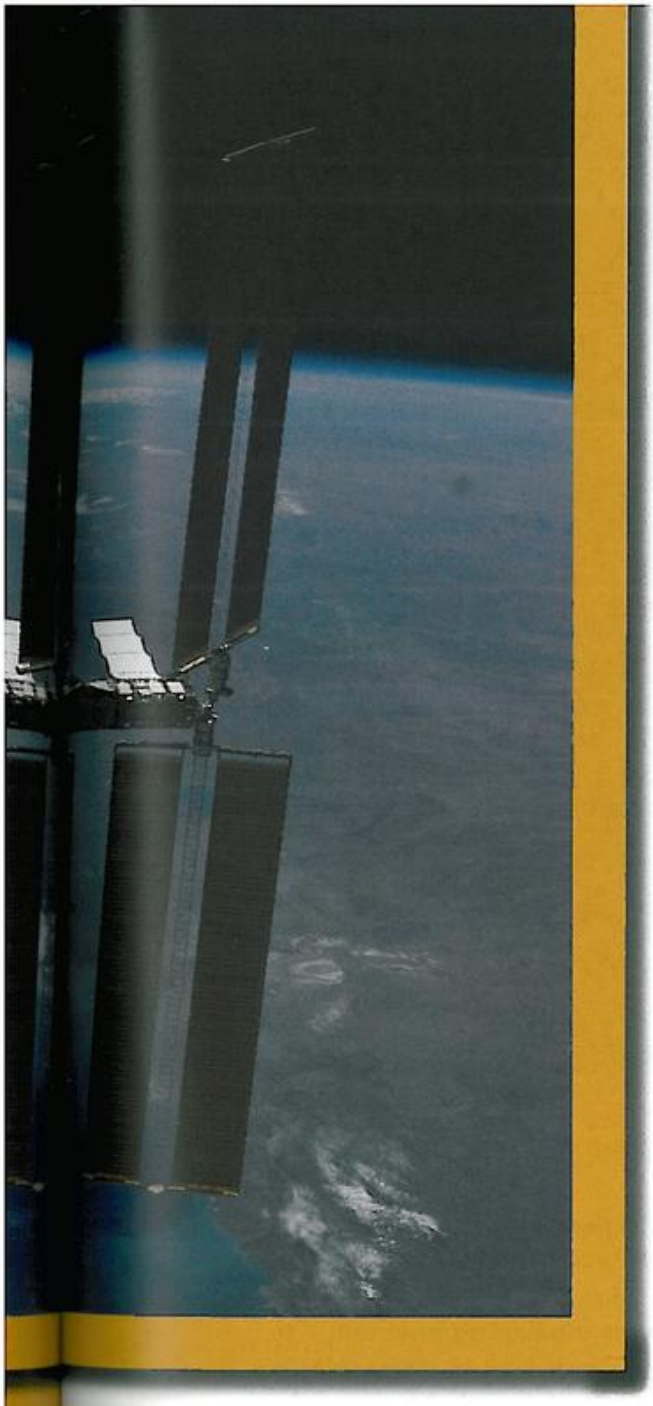
Solución de las preguntas tipo test

12.1. (b); 12.2. (b); 12.3. (d); 12.4. (b); 12.5. (c); 12.6. (b); 12.7. (d); 12.8. (a); 12.9. (d); 12.10. (b); 12.11. (c); 12.12. (b); 12.13. (a); 12.14. (b); 12.15. (c); 12.16. (c); 12.17. (a); 12.18. (a); 12.19. (c); 12.20. (a); 12.21. (b); 12.22. (b); 12.23. (c); 12.24. (c); 12.25. (c); 12.26. (a); 12.27. (c); 12.28. (b); 12.29. (b); 12.30. (c); 12.31. (a); 12.32. (b); 12.33. (a); 12.34. (b); 12.35. (a); 12.36. (c); 12.37. (b); 12.38. (b); 12.39. (b); 12.40. (c); 12.41. (b); 12.42. (c); 12.43. (c); 12.44. (b); 12.45. (a); 12.46. (b); 12.47. (a); 12.48. (c); 12.49. (a); 12.50. (a); 12.51. (b); 12.52. (b); 12.53. (a); 12.54. (b); 12.55. (c); 12.56. (a); 12.57. (c); 12.58. (a); 12.59. (b); 12.60. (a).

© Ediciones Paraninfo

La Ciencia está formada por hechos, como una casa está construida de piedras, pero una colección de hechos no es una ciencia, así como un montón de piedras no es una casa.

Henri Poincaré (1854-1912).

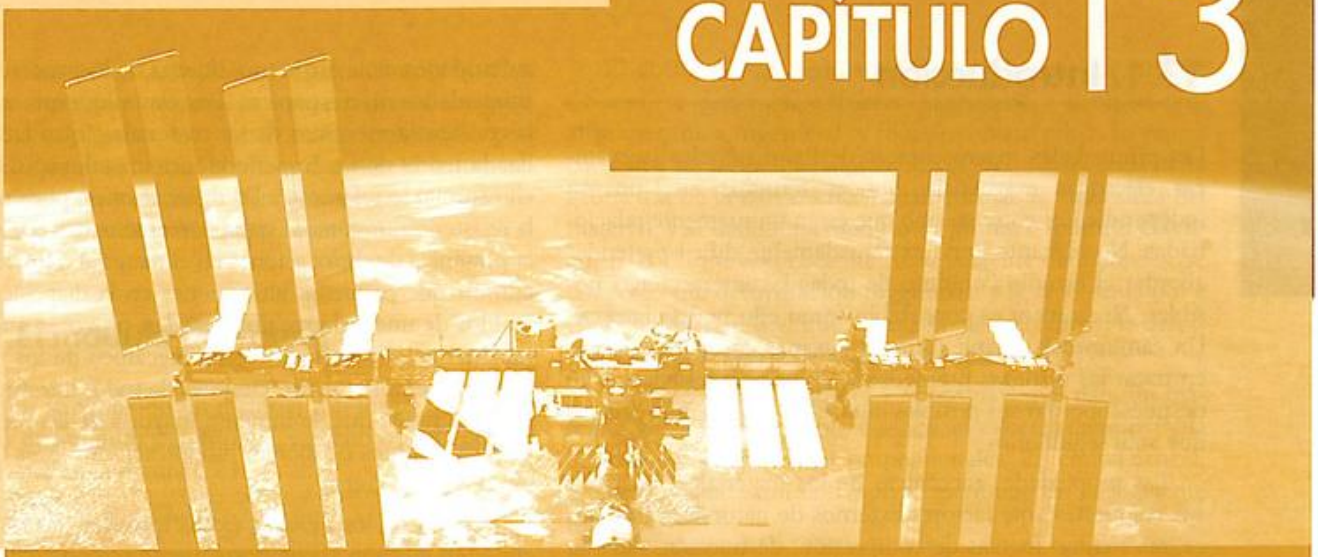


BLOQUE 3

La escala macroscópica de los materiales

Propiedades macroscópicas

CAPÍTULO 13



Propiedades mecánicas de los materiales

Elasticidad

CONTENIDO

13.1. Introducción

13.2. Descripción macroscópica del comportamiento elástico

13.3. Descripción microscópica del comportamiento elástico

13.4. Factores que afectan a las propiedades elásticas

13.5. Elasticidad en materiales multifásicos

13.6. Determinación experimental de las constantes elásticas

13.7. Más allá de la elasticidad

RECURSOS DIGITALES

Nota 13.1. Anelasticidad

Nota 13.2. Relaciones ingenieriles-reales

Nota 13.3. El insólito caso de las gomas

Adenda: Ensayos mecánicos (I): Determinación de constantes elásticas mediante ultrasonidos

13.1. Introducción

Las propiedades macroscópicas de los materiales (mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas, etc.) no son independientes entre sí, sino que están mutuamente relacionadas. No obstante, sería extremadamente difícil pretender abordar el estudio conjunto de todas las interacciones posibles. Ni siquiera es concebible cómo ello podría hacerse. Un camino más simple (aunque no más correcto) consiste en tratar las distintas propiedades de manera aislada y, solo después, abordar sus posibles interacciones. Ese es el camino que aquí seguiremos.

Las propiedades mecánicas de los materiales describen sus respuestas ante factores externos de naturaleza mecánica, tales como fuerzas de compresión, de tracción, flexión, torsión o impactos. Como hemos dicho, a menudo, las propiedades mecánicas aparecen íntimamente ligadas a otras de índole no mecánica —ya sea eléctrica, magnética o térmica—, por lo que es bastante frecuente hablar de propiedades electromecánicas, magnetomecánicas, etc., para aludir a su naturaleza compleja. Pero, por el momento, dejaremos a un lado estas posibles interacciones.

Las propiedades mecánicas de un material están determinadas, en primera instancia, por cómo se distribuyen los átomos o moléculas que lo constituyen, y por qué fuerzas los mantienen unidos. No obstante, a diferencia de otras propiedades de los materiales, las propiedades mecánicas son especialmente sensibles a la microestructura del material, lo que las hace fuertemente dependientes de la historia térmica del mismo y del modo en el que este fue procesado[1]. Esta complicación, que a primera vista puede parecer algo no deseable, tiene un lado ventajoso, pues si se dispusiera de técnicas que permitieran controlar la microestructura final del material, podrían controlarse, en cierto grado, las propiedades mecánicas del mismo. La suerte es que dichas técnicas ya son una realidad[2].

Los logros en el control y en la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales son, hoy en día, verdaderamente asombrosos. El camino que ha debido recorrerse hasta la situación actual ha sido largo y tortuoso, porque era preciso comprender de qué modo (y en qué escala) influyen las peculiaridades de la estructura interna de los materiales en sus propiedades macroscópicas. Por ejemplo, para comprender la resistencia mecánica de los materiales, hizo falta desarrollar la teoría de las imperfecciones cristalinas (Capítulo 7), en especial lo referente a las dislocaciones, pues resultó que la resistencia mecánica estaba estrechamente relacionada con la presencia de dislocaciones en el material. Hoy resulta fácil admitir que pequeñas alteraciones en la disposición de los átomos de una red cristalina pueden provocar grandes alteraciones en el comportamiento mecánico de los materiales, pero no siempre fue así. Después de todo, nuestra experiencia nos enseña que, la inmensa mayoría de las veces, los pequeños cambios ocasionan modificaciones leves (o, tal vez, eso nos gusta creer).

A pesar de los muchos éxitos logrados, no todo está dicho y, en relación al comportamiento mecánico de los materiales, sigue quedando mucho por hacer. Desde luego, el reto merece la pena, dada la importancia que el conocimiento de las propiedades mecánicas tiene en la tecnología actual. Baste decir que las propiedades mecánicas han de ser muy tenidas en cuenta por los ingenieros de muy diversos ámbitos; desde el ingeniero que diseña una gran estructura, que ha de soportarse a sí misma, además de resistir el embate del viento, al ingeniero que diseña el pequeño brazo articulado de un microdispositivo electromecánico.

En el presente capítulo y en los tres siguientes, se tratarán los aspectos relacionados con la respuesta de materiales ante cargas mecánicas (fuerzas) externas. En este primer capítulo, abordaremos el estudio de la propiedad mecánica primera y más universal de todos los materiales: la **elasticidad**. En los dos capítulos siguientes, abordaremos el estudio del comportamiento mecánico completo (incluido el subsiguiente al comportamiento elástico) de materiales metálicos, cerámicos, moleculares, poliméricos e híbridos, sobre la base del ensayo mecánico más apropiado para la caracterización de las propiedades de cada uno de ellos. En un último capítulo, se abordarán los fallos de origen mecánico causados por fractura (dúctil, frágil, por termofluencia, y por fatiga).

13.2. Descripción macroscópica del comportamiento elástico

El **comportamiento elástico** hace referencia a la propiedad que poseen los materiales de deformarse de manera casi instantánea cuando se los somete a una acción externa, así como al hecho de recuperar sus dimensiones una vez que cesan las fuerzas que les producen deformaciones. En mayor o en menor medida, la **elasticidad** es una propiedad casi omnipresente en todos los materiales, si bien la magnitud de deformaciones que abarca y los mecanismos internos que la hacen posible son muy diferentes en unos y en otros. Normalmente,

[1] Es obvio que todas las propiedades, sea cual sea su naturaleza, dependerán en mayor o en menor medida de las características microestructurales del material. No obstante, algunas propiedades, como las eléctricas para ciertos materiales, son mucho más influenciables por aspectos de la escala atómica que por los de la micrométrica. Así sucede claramente, por ejemplo, en el caso de los llamados *semiconductores*, con la presencia y cantidad de átomos de impurezas.

[2] Aunque de modo muy elemental, ya hemos tenido un primer contacto con dichas técnicas: recuerde la evolución de las propiedades mecánicas que tenía lugar como consecuencia de los procesos de deformación en frío y recristalización que se ha estudiado en el Capítulo 9.

las deformaciones elásticas suelen ser relativamente pequeñas, y cuando se superan, el material se rompe o sigue deformándose de manera **plástica**, esto es, de modo irreversible, permanente. Lo que nos interesa ahora es describir el fenómeno de la elasticidad para indagar, posteriormente, en los mecanismos de la maquinaria atómica que la hacen posible.

13.2.1. El módulo de Young

Comencemos suponiendo un material con forma de bloque rectangular de longitud L_0, altura a_0 y ancho b_0, tal como el que se muestra en la Figura 13.1.

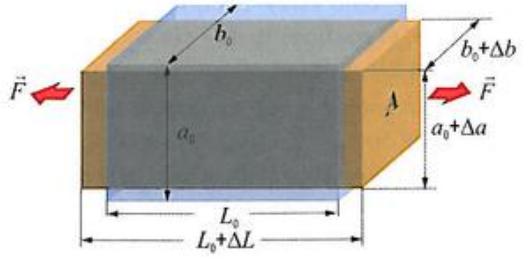


Figura 13.1. Deformación de un material ante un esfuerzo externo uniaxial.

Si se tira de los extremos con una fuerza de tracción F, la longitud inicial L_0 aumentará una cierta cantidad ΔL. Puede suponerse siempre que la variación de la longitud es una fracción pequeña de la longitud original. Para una gran cantidad de materiales, los experimentos demuestran que, bajo estas circunstancias, la fuerza aplicada resulta ser proporcional al alargamiento que produce. Matemáticamente:

$$F = k\Delta L \qquad (13.1)$$

siendo k la constante de proporcionalidad. Esta relación es la archiconocida **ley de Hooke**, que se aplica a sistemas típicamente elásticos como muelles y resortes. Pero así expuesta no es demasiado útil en el contexto de los materiales. La razón es que la constante k no es una característica propia de cada material, sino que varía con la geometría —longitud y sección transversal— de la pieza que se deforme. Una solución inmediata podría ser dividir la Expresión (13.1) entre L_0 (la longitud original de la barra) y entre A_0 (su sección original, $A_0 = a_0 \cdot b_0$). Se obtendría:

$$\frac{F}{L_0 A_0} = \frac{k\Delta L}{L_0 A_0} \Rightarrow \frac{F}{A_0} = \left(\frac{k L_0}{A_0}\right)\frac{\Delta L}{L_0} \qquad (13.2)$$

El cociente F/A_0, con unidades de fuerza por unidad de área, se denomina **esfuerzo ingenieril** o también **tensión mecánica ingenieril**[1] y se representará por s. La nueva constante de proporcionalidad, kL_0/A_0, ya no depende de la geometría de la barra, sino únicamente de la naturaleza del material, y se denomina **módulo de Young** o **módulo elástico**, E. Por último, el cociente $\Delta L/L_0$, carente de unidades, se conoce como **deformación ingenieril**[2] y se representa por e (sirva de referencia el que, en materiales metálicos, la deformación elástica no suele superar el valor de 0.005).

Así pues, la Expresión (13.2) nos dice que para un material con comportamiento elástico, el *esfuerzo ingenieril* y la *deformación ingenieril* son proporcionales. En consecuencia, la mencionada expresión puede escribirse de la siguiente forma:

$$s = E \cdot e \qquad (13.3)$$

Esta ecuación es obedecida por los materiales metálicos y cerámicos (incluidas sus versiones amorfas), y por los poliméricos termoestables. En la Figura 13.2a, se ha representado el esfuerzo ingenieril frente a la deformación ingenieril según se describe en la Expresión (13.3). Como puede verse, el comportamiento elástico se traduce en una representación rectilínea cuya pendiente es, precisamente, el módulo elástico, E. Tal representación s-e, denominada habitualmente **curva de esfuerzo-deformación**[3], es de una gran relevancia y será utilizada profusamente en lo sucesivo.

Notesé que, de acuerdo con la Expresión (13.3), cuando en un material con comportamiento elástico el esfuerzo se hace cero, la deformación se anula, esto es, la pieza recupera sus dimensiones originales. No obstante, esto mismo también podría conseguirse con una relación no lineal, lo que constituye el escenario de la **elasticidad no lineal** (Figura 13.2b), exhibida por los materiales poliméricos elastómeros, por ejemplo.

[1] Los términos *esfuerzo* y *tensión* (*mecánica*) serán considerados en este texto como sinónimos. Algunos autores, sin embargo, matizan y restringen el término *esfuerzo* solo para referirse a las cargas macroscópicas y reservan el término *tensión* para las situaciones microscópicas. Como esta diferenciación no es seguida por todos, aquí optaremos por no sobrecargar con más acepciones el socorrido término de *tensión*. En lo que llevamos, hemos definido ya un concepto que lo emplea: el de *tensión superficial*, con dimensiones físicas de [*fuerza/longitud*]. Además, en este mismo capítulo, introduciremos un nuevo concepto: el de *tensión lineal*, con dimensiones físicas de [*fuerza*]. Siendo consecuentes, para el concepto de *esfuerzo*, deberíamos reclamar el de *tensión volumétrica*, con las dimensiones requeridas de [*fuerza/área*], pero casi nadie utiliza tal denominación. En los capítulos referidos a las propiedades eléctricas, volveremos a utilizar el término *tensión* para hacer referencia a la diferencia de potencial entre dos puntos. ¡Demasiadas tensiones! Así pues, aquí emplearemos preferentemente el término *esfuerzo* (*stress*, en inglés) frente al de *tensión*, aun cuando se consideren equivalentes.

[2] O también *elongación relativa ingenieril*.

[3] O también *curva de tensión-deformación*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

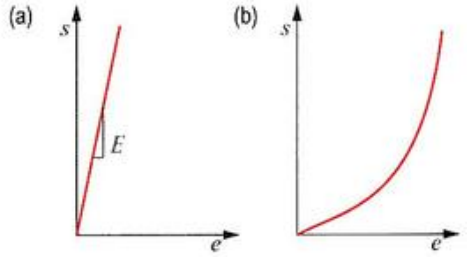


Figura 13.2. Gráfica esfuerzo-deformación que muestra: (a) un comportamiento elástico lineal, y (b) un comportamiento elástico no lineal. La característica común de ambos es la elasticidad, esto es, el carácter reversible de las deformaciones producidas, una vez cesa el esfuerzo.

Tanto en el caso lineal como en el no lineal, la deformación se alcanza de forma virtualmente instantánea y no varía con el tiempo. Aunque esto último parezca elemental, existen ciertos materiales que lo incumplen y se dice de ellos que presentan un comportamiento **anelástico**[6] (Nota 13.1). A veces, las desviaciones llegan a ser tan acusadas que se dice que el material exhibe un comportamiento **viscoelástico**, como estudiaremos con detalle en el Capítulo 15.

Volviendo a las condiciones puramente elásticas, el estiramiento del bloque tiene un efecto colateral del que aún no hemos hablado: al tiempo que el bloque de material se estira en una dirección, se contrae en las direcciones perpendiculares (no puede ser de otro modo, si se acepta que el volumen del material no varía). La contracción lateral resulta ser proporcionalmente la misma para el ancho y el alto, y comúnmente se escribe:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{\Delta b}{b_0} = -\upsilon \frac{\Delta L}{L_0} \tag{13.4}$$

o lo que resulta similar:

$$\upsilon = -\frac{e_{trans}}{e_{long}} \tag{13.5}$$

siendo e_{long} la deformación en la dirección en la que se aplica la fuerza, y e_{trans}, la deformación en una dirección perpendicular a la anterior. (Nótese que el signo negativo se introduce para que la constante υ sea positiva, dado que, en general, las dos deformaciones implicadas tienen signo opuesto). La constante υ es otra propiedad, dependiente tan solo de la naturaleza del material, y que se denomina **coeficiente** o **razón de Poisson**.

[6] La *anelasticidad* no es la única forma por la que la deformación varía con el tiempo sin que lo haga el esfuerzo aplicado. Como se verá en el Capítulo 15, cuando un material es sometido a temperatura suficientemente alta (en relación a su temperatura de fusión), puede *ceder* (*fluir*), esto es, aumentar su deformación aun cuando la carga a la que está sometido se mantenga constante. No obstante, la deformación producida ya no es elástica, sino plástica. Este importante fenómeno es conocido como *termofluencia*.

Para la mayor parte de los materiales ingenieriles, υ toma valores comprendidos entre 0 y 0.5, aunque existen ciertos materiales (los llamados **augéticos**) que poseen υ negativos, lo que significa que el volumen de estos materiales no se conserva durante la deformación elástica. Son materiales augéticos algunos cerámicos cristalinos como las zeolitas, algunas espumas poliméricas, como las de teflón (PTFE), o algunos materiales compuestos fibrilares. En cualquier caso, es posible demostrar teóricamente, mediante razonamientos termodinámicos, que υ solo puede tomar valores dentro del intervalo [–1, 0.5]. Para los materiales elásticos perfectamente incompresibles, resulta que $\upsilon \cong 0.5$ (véase el Ejercicio resuelto 13.1).

Ejercicio resuelto 13.1

Demuestre que, bajo esfuerzos uniaxiales elásticos no muy elevados, el coeficiente de Poisson para un material incompresible es igual a 0.5.

13.2.2. Otras constantes elásticas

Además de las constantes E y υ, pueden definirse otras, también relacionadas con la respuesta elástica de un material, pero cuando este se expone a solicitaciones mecánicas no ya de tracción. Por ejemplo, se define el **módulo de rigidez**[7] de un material, G, como la relación entre un *esfuerzo tangencial* o *cortante* aplicado al mismo, τ, y la **deformación tangencial** obtenida, γ, esto es:

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{13.6}$$

La Figura 13.3 ilustra la deformación elástica por cizalladura de un bloque de material.

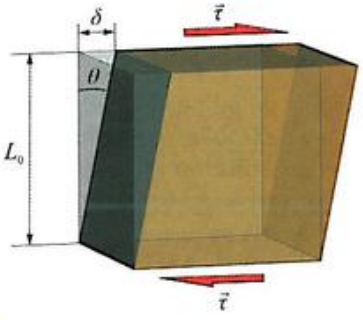


Figura 13.3. Deformación de un material ante la aplicación de un esfuerzo tangencial.

[7] Esta constante recibe algunos otros nombres: *módulo de cortadura* o *de corte*, *módulo de cizalladura*, *módulo elástico tangencial*, *módulo de elasticidad transversal*, etc. En la bibliografía en inglés, es habitualmente denominada *shear modulus*.

En este caso, la deformación (tangencial) viene definida por:

$$\gamma = \tan\theta = \frac{\delta}{L_0} \qquad (13.7)$$

De forma semejante, se define el **módulo de compresibilidad**[8], K, como la relación entre un **esfuerzo de compresión isostático**, P, y la variación elástica de volumen que experimenta el material.

$$P = -K\frac{\Delta V}{V_0} \qquad (13.8)$$

(El signo negativo se introduce para que el módulo resulte con valor positivo, ya que ΔV es negativo). Advierta que cuando un material se somete a un esfuerzo de tracción en un determinado eje, permaneciendo el resto libres, no constreñidos, es posible suponer que el volumen no varía, como se asumió en la Expresión (13.4). Cuando el material es sometido a esfuerzo de compresión en todas las direcciones, el volumen no tiene más opción que disminuir.

Es obvio que todas las magnitudes definidas hasta aquí deben estar relacionadas entre sí puesto que, de algún modo, todas ellas cuantifican la respuesta elástica del material ante esfuerzos externos, aplicados de distinto modo. En este sentido y siempre que el material pueda considerarse isótropo[9], no resulta difícil deducir expresiones que relacionan dichas constantes, como las siguientes:

$$G = \frac{E}{2(1+\upsilon)} \qquad (13.9)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\upsilon)} \qquad (13.10)$$

Cabe indicar respecto a todas estas constantes que, dado que las leyes indicadas en las Expresiones (13.3), (13.6) y (13.8) son lineales respecto al esfuerzo y a la deformación, debe ser válido el **principio de superposición**. Así, la deformación resultante de un conjunto de esfuerzos será la suma de las deformaciones parciales que se obtendrían con cada esfuerzo actuando independientemente. (Aunque a menudo no reparemos en ello, muchos de nuestros razonamientos presuponen implícitamente que se satisface este principio).

[8] *Bulk modulus*, en inglés.

[9] Es decir, sus propiedades no varían dependiendo de la dirección en la que se midan.

13.2.3. Valores característicos de las constantes elásticas

Las constantes E, G, K y υ que hemos introducido describen las propiedades elásticas de un material *homogéneo* e *isótropo*. Sin embargo, en materiales monocristalinos (*anisótropos* por definición), los alargamientos y contracciones pueden ser diferentes según la dirección cristalográfica en la que se aplique el esfuerzo, así que puede ser necesario definir más de una constante elástica (su número dependerá del tipo de celdilla cristalina, de su mayor o menor grado de simetría). Por ejemplo, para el hierro monocristalino a temperatura ambiente, E toma los valores de 275, 210 y 125 GPa a lo largo de las direcciones cristalográficas ⟨111⟩, ⟨110⟩ y ⟨100⟩, respectivamente.

Afortunadamente, la situación en los materiales policristalinos es diferente. Puesto que en ellos los distintos granos tienen orientaciones cristalográficas distribuidas aleatoriamente, estos materiales pueden considerarse verdaderamente isótropos, por lo que es posible hablar de un único valor de cada constante elástica, resultante del promedio de los distintos valores en todos los granos del material. Así, a temperatura ambiente, para el hierro policristalino, E vale 207 GPa; un valor comprendido entre los valores mínimo y máximo mencionados anteriormente. Debido a la distribución desordenada de sus átomos, también son isótropos los vidrios cerámicos y los vidrios metálicos.

En la Tabla 13.1 se recogen los valores de las constantes elásticas de algunos materiales seleccionados. Los valores del módulo de Young correspondientes a la mayoría de materiales metálicos (en general, entre 60 y 400 GPa) y cerámicos (en general, entre 60 y 600 GPa) se mueven en órdenes de magnitud bastante similares, pero no ocurre así con los poliméricos, cuyos valores oscilan en rangos inferiores (en general, entre 5 MPa y 4 GPa). Las mismas diferencias se aprecian con la otra constante elástica tabulada: los valores de G son algo superiores en los cerámicos, y bastante inferiores en los poliméricos. Estas diferencias, como se verá más adelante, tienen que ver con la mayor o menor fortaleza de los enlaces atómicos del material. En el Ejercicio resuelto 13.2 se muestra cómo operar con diferentes constantes elásticas.

Ejercicio resuelto 13.2

Determine qué presión hidrostática habría que ejercer sobre una muestra de hierro para que su estructura cambie de CCI a CCC. Repita el cálculo, pero suponiendo que la presión es uniaxial.

Datos (Fe): E = 207 GPa, υ = 0.29, a_{CCI} = 2.86 Å y a_{CCC} = 3.65 Å.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tabla 13.1. Propiedades elásticas de algunos materiales seleccionados a temperatura ambiente.

Material	Módulo elástico E (GPa)	Módulo de rigidez G (GPa)	Razón de Poisson υ
Metálicos			
Aluminio	62	25	0.35
Aleaciones de aluminio	69 - 79	23 - 35	0.32 - 0.36
Cinc	96	40	0.35
Cobalto	211	83	0.32
Aleaciones de cobalto	195 - 255	74 - 95	0.29 - 0.38
Cobre	128	46	0.31
Aleaciones de cobre	103 - 150	25 - 58	0.34 - 0.35
Cromo	259	119	0.21
Hierro	207	81	0.29
Aceros	183 - 213	62 - 96	0.26 - 0.33
Fundiciones férreas	85 - 220	27 - 87	0.25 - 0.33
Níquel	207	76	0.31
Aleaciones de níquel	125 - 235	45 - 100	0.27 - 0.38
Oro	78	27	0.43
Plata	80	29	0.37
Plomo	16	5	0.44
Titanio	116	43	0.34
Aleaciones de titanio	80 - 130	23 - 49	0.31 - 0.37
Wolframio	401	156	0.28
Cerámicos			
Alúmina	244 - 460	98 - 185	0.22 - 0.33
Carburo de silicio	350 - 461	161 - 196	0.14 - 0.24
Carburo de titanio	420 - 450	165 - 187	0.22 - 0.25
Carburo de wolframio	600 - 686	244 - 283	0.2 - 0.22
Circona	135 - 141	54 - 56	0.24 - 0.28
Cuarzo	76 - 97	31 - 32	0.15 - 0.16
Diamante	1 050 - 1 200	440 - 470	0.18 - 0.22
Nitruro de silicio	170 - 318	108 - 127	0.24 - 0.28
Vidrio de borosilicato	47.8 - 75.8	19.5 - 30.4	0.18 - 0.23
Vidrio de sílice	72 - 74	31 - 32	0.15 - 0.16
Vidrio sódico-cálcicos	68 - 72	28 - 29.5	0.21 - 0.22
Vitrocerámica	62.5 - 121	25.3 - 48.9	0.2 - 0.29
Moleculares			
Grafito	3 - 30	1 - 12	0.1 - 0.27
Hielo	9.1 - 9.2	15 - 16	0.36 - 0.37
Telurio	42 - 47	16 - 22	0.16 - 0.3
Poliméricos			
Goma de estireno butadieno (SBR)	0.002 - 0.01	0.0007 - 0.0033	0.48 - 0.496
Poliamida (nailon, PA)	1.2 - 3.2	0.44 - 1.4	0.34 - 0.42
Poliestireno (PS)	1.1 - 3.3	0.4 - 1.2	0.38 - 0.41
Polietileno (PE)	0.17 - 1.3	0.06 - 0.73	0.41 - 0.45
Polimetilmetacrilato (PMMA)	1.6 - 3.8	0.49 - 1.37	0.36 - 0.41
Poliisopreno (caucho natural)	0.0012 - 0.0021	0.0004 - 0.0007	0.498 - 0.50

© Ediciones Paraninfo

13.2.4. Esfuerzos y deformaciones reales

Las definiciones de esfuerzo y deformación hasta ahora empleadas, denominadas *ingenieriles*, están basadas en las dimensiones originales de la muestra y son tanto más apropiadas cuanto más pequeños sean los cambios dimensionales que sufre el material, si bien pueden emplearse en todo el rango de deformación del material. Cuando las deformaciones toman valores muy significativos, y por tanto se abandona el rango del comportamiento elástico, puede ser más conveniente emplear unas definiciones alternativas, que tienen en cuenta las dimensiones reales de la muestra (su longitud y sección reales) en cada instante. Estas nuevas magnitudes se denominan **esfuerzo real** o **verdadero** (σ) y **deformación real** o **verdadera** (ε) y sus definiciones son las siguientes:

$$\sigma = F/A \tag{13.11a}$$

$$\varepsilon = \ln\left(L/L_0\right) \tag{13.11b}$$

donde A y L son los valores reales (los instantáneos, no los iniciales) de la sección y la longitud del material. (Véase la Nota 13.2 para comprender el origen de la expresión de ε). Las magnitudes ingenieriles y verdaderas, lógicamente, deben estar relacionadas entre sí, ya que, aunque de forma distinta, miden un mismo fenómeno: la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación que provoca en el material. Las relaciones que las ligan son las siguientes:

$$\varepsilon = \ln\left(1+e\right) \tag{13.12a}$$

$$\sigma = s\cdot\left(1+e\right) \tag{13.12b}$$

(En la Nota 13.2, también encontrará una demostración de estas relaciones, así como de su rango de validez).

Las variables ingenieriles y reales difieren tanto más cuanto mayor es la deformación. De ahí que, en el ámbito del comportamiento elástico, en el que en general las deformaciones son pequeñas, los valores de esfuerzo y deformación arrojados por ambas definiciones resultan coincidentes, por lo que no hay razones para no emplear las definiciones más simples (esto es, las ingenieriles). De hecho, conviene aclarar que, en el contexto de la Ingeniería, son casi siempre preferidas las definiciones ingenieriles, aun cuando las deformaciones sean tan grandes que el material haya dejado de comportarse elásticamente[10].

[10] No olvide, no obstante, que la descripción rigurosa del comportamiento del material solo puede hacerse a través de las definiciones de las variables reales.

13.3. Descripción microscópica del comportamiento elástico

Una vez concluida la descripción macroscópica de la elasticidad, conviene ahora indagar en los mecanismos atómicos que la hacen posible.

13.3.1. Explicación atómica de la elasticidad

La anisotropía elástica detectada en los materiales monocristalinos nos debe dar una pista acerca de su origen atómico. Por ejemplo, dijimos en el Apartado 13.2.3 que para un monocristal de hierro a temperatura ambiente el módulo elástico E tiene un valor de 275 GPa en la dirección ⟨111⟩ y tan solo de 125 GPa en la dirección ⟨100⟩. El mayor valor del módulo a lo largo de la dirección ⟨111⟩ ha de tener relación, sin duda, con el hecho de que, en la estructura cristalina del Fe (CCI), dicha dirección es de máxima fracción de empaquetamiento lineal, por lo que, a lo largo de ella, los átomos están más próximos unos a otros, lo que fortalece su unión.

Pero ¿es correcta esta suposición? ¿Cómo justificar el comportamiento elástico de los materiales a la vez que su diversidad? Resulta evidente, tras la realización de sencillas experiencias, que existe una relación entre la deformación elástica y la fortaleza del enlace, como se acaba de indicar. Los materiales con enlace fuerte (por ejemplo, los materiales cerámicos y metálicos) tienen mayores módulos elásticos que los de enlace más débil (por ejemplo, los materiales poliméricos). Para un mismo material, aparecen diferencias sutiles según la dirección cristalográfica, porque la fortaleza de la unión no es igual de intensa en todas las direcciones.

Simplificando un poco, podemos decir que lo que es cierto para una pareja de átomos interactuantes puede ser extendido al sólido completo, por lo que podemos limitarnos a estudiar qué ocurre entre dos átomos para comprender el comportamiento de todo el material. Tal como vimos en el Capítulo 2, la energía potencial (E_p) entre los dos átomos interactuantes, como función de su separación (r), tiene un aspecto igual al mostrado en la Figura 13.4.

Una expresión empleada comúnmente para E_p es la siguiente:

$$E_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \tag{13.13}$$

donde a, b, m y n son constantes. En el miembro derecho de la Expresión (13.13), el primer término corresponde a la contribución atractiva, mientras que el segundo término representa la interacción repulsiva entre los átomos. Cuando

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

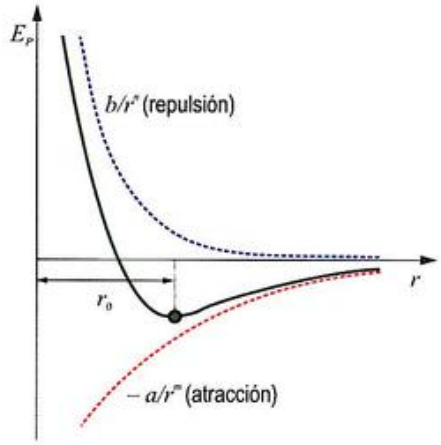


Figura 13.4. Variación de la energía potencial entre dos átomos como función de la distancia que los separa. Se muestran las contribuciones atractivas y repulsivas.

el enlace es iónico puro, entonces $m = 1$ y n varía entre 6 y 9. En materiales formados por moléculas unidas entre sí por enlaces secundarios (como los termoplásticos, el hielo o los gases licuados), m suele tomar valores entre 5 y 9, mientras que n suele variar entre 9 y 12. Además de los mencionados casos, la Expresión (13.13) puede representar otras muchas situaciones.

La distancia interatómica de equilibrio (r_0) de la Figura 13.4, que en el Capítulo 2 definimos como **longitud de enlace**, puede obtenerse derivando la expresión de E_p respecto a r:

$$\frac{dE_p}{dr} = \frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}} \tag{13.14}$$

e igualando dicha derivada a cero para obtener el mínimo en la curva de E_p. Tras una simple manipulación algebraica, se obtiene que la *longitud de enlace* viene dada por:

$$r_0 = \left(\frac{nb}{ma}\right)^{\frac{1}{n-m}} \tag{13.15}$$

En Mecánica, la *fuerza* es equivalente a $-dE_p/dr$. Así pues, la fuerza actuante entre los dos átomos será:

$$F = -\frac{dE_p}{dr} = -\frac{A}{r^M} + \frac{B}{r^N} \tag{13.16}$$

donde, por simplicidad, se ha adoptado la siguiente notación: $A = ma$, $B = nb$, $M = m + 1$ y $N = n + 1$. Las ecuaciones que describen F y E_p son, por tanto, cualitativamente similares. Así, la curva F-r de la Figura 13.5 es semejante a la de la gráfica E_p-r de la Figura 13.4, pero algo desplazada hacia la derecha, de modo que corta al eje X (esto es, se anula) en el punto $r = r_0$, la distancia de equilibrio, porque en dicho punto las fuerzas atractivas contrarrestan a las repulsivas.

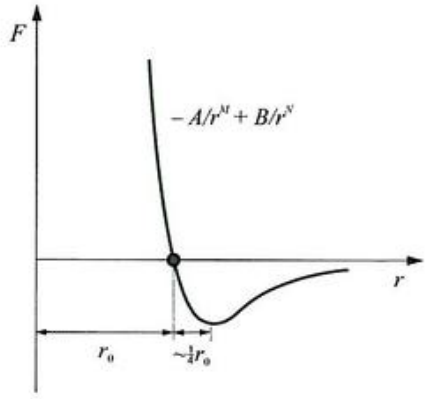


Figura 13.5. Variación de la fuerza que actúa entre dos átomos en función de la distancia que los separa. Nótese el parecido con la curva de E_p en la Figura 13.4.

La Expresión (13.16) y la Figura 13.5 dicen que, si sobre el sólido no actúa fuerza alguna, entonces, la distancia interatómica promedio es igual a r_0. Cuando un sólido es estirado por la aplicación de una carga de tracción (opuesta a la fuerza atractiva que mantiene unidos a los átomos), los enlaces atómicos también se ven alargados y la distancia interatómica aumentará ($r > r_0$). Y, de forma similar, si el sólido es comprimido, los átomos son acercados unos a otros ($r < r_0$) y los enlaces se contraen. Si estas fuerzas no son demasiado elevadas, cuando cesan, el sólido recupera su estado original, tal como le sucede a un muelle elástico. Esta es la base de que, a menudo, se piense en los enlaces como «muelles invisibles» que unen los átomos entre sí, y con un comportamiento dinámico similar.

13.3.2. Interpretación atómica del módulo de Young

Con la imagen descrita en el apartado anterior en mente, supongamos una barra de sección A_0 (Figura 13.6a) sometida a una fuerza de tracción F que le causa una deformación elástica e. Si la barra está en equilibrio, es porque los enlaces que unen sus átomos deben estar desarrollando un esfuerzo interno, $s = F/A_0$, que contrarresta el esfuerzo aplicado.

La Figura 13.6b muestra una imagen ampliada de dos átomos contiguos de la barra, dispuestos siguiendo un ordenamiento cristalino que, por simplicidad, se ha supuesto cúbico simple. Estos átomos, unidos por muelles y a una distancia r algo mayor que la distancia de equilibrio, r_0, ocupan un área

© Ediciones Paraninfo

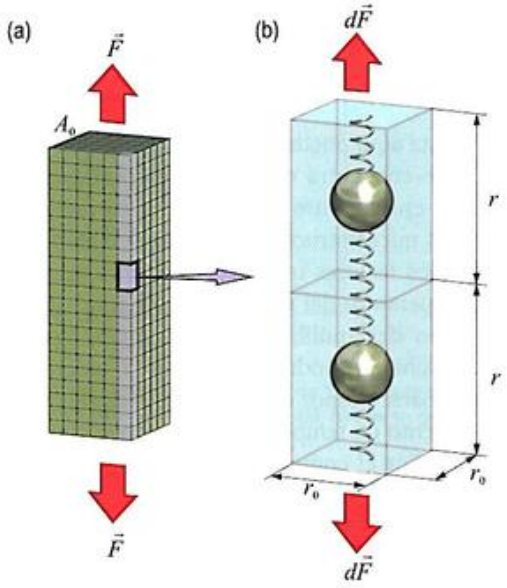


Figura 13.6. (a) Barra de sección A_0 sometida a un esfuerzo de tracción. (b) Detalle en la escala atómica del aumento de la distancia de enlace entre dos átomos, representativo de la deformación que sufre el material.

del orden de r_0^2, de modo que el área transversal total A_0 contendrá A_0/r_0^2 átomos. Podemos suponer que cada imaginaria columna de átomos (Figura 13.6a) soporta solo una fracción de la fuerza aplicada (la parte proporcional correspondiente) y que esta, que designaremos por dF, puede calcularse como:

$$dF = \frac{fuerza}{número\ de\ átomos} = \frac{sA_0}{\left(A_0/r_0^2\right)} = sr_0^2 \quad (13.17)$$

Así pues, dF representa el incremento de la fuerza atractiva interatómica que se genera cuando una celdilla es alargada una distancia dr. Suponiendo que la deformación de cada una de estas columnas de átomos se reparte uniformemente a lo largo de su longitud, puede asumirse que la deformación microscópica dr/r_0 medida entre dos celdillas contiguas de átomos será la misma que la observada macroscópicamente, e. Así, de la definición del módulo de Young, Expresión (13.3), se obtiene que:

$$E = \frac{s}{e} = \frac{dF/r_0^2}{dr/r_0} = \frac{1}{r_0}\left[\frac{dF}{dr}\right]_{r_0} = -\frac{1}{r_0}\left[\frac{d^2E_p}{dr^2}\right]_{r_0} \quad (13.18)$$

De este modo, el módulo de Young de un material resulta ser proporcional a la pendiente de la curva en el punto en el que $F = 0$, esto es, $[dF/dr]_{r=r_0}$, o lo que resulta equivalente, proporcional a $-[d^2E_p/dr^2]_{r=r_0}$, es decir, inversamente proporcional a la curvatura del pozo de energía potencial en $r = r_0$. Esto significa que los materiales cuyas curvas E_p-r sean muy profundas y con elevada curvatura en r_0 tienden a ser rígidos y a tener un elevado módulo elástico. Se deduce, por tanto, que las deformaciones serán pequeñas en los materiales con E elevados.

Ejercicio resuelto 13.3

Sabiendo que la energía potencial entre dos átomos cualesquiera de un sólido, separados una distancia r, viene dada por la expresión:

$$E_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

a) Calcule una expresión teórica para el módulo de Young a partir de su definición, dada en la Expresión (13.18).

b) Indique cuál será la expresión en el caso de un sólido iónico.

En la Tabla 13.2 se muestra el módulo de Young de algunos materiales seleccionados, junto con sus puntos de fusión. Cuanto mayor es la temperatura de fusión de un sólido, mayor es la fortaleza del enlace y, por tanto, más difícil resultará separar unos átomos de otros, lo que dará lugar a un mayor módulo elástico.

Tabla 13.2. Temperatura de fusión y módulo de Young a temperatura ambiente de algunos materiales seleccionados.

Material	Temperatura de fusión (K)	Módulo elástico E (GPa)
Aluminio	933	62
Cobre	1357	128
Cromo	2148	259
Hierro	1811	207
Níquel	1728	207
Oro	1337	78
Plata	1235	80
Plomo	601	16
Titanio	1941	116
Wolframio	3695	401
Alúmina	2320	244 - 460
Carburo de silicio	3453	350 - 461
Carburo de titanio	3100	420 - 450
Diamante	3823	1050 - 1200
Nitruro de silicio	2173	170 - 318

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

El modelo descrito anteriormente puede ser también válido en la descripción de los materiales moleculares, si bien el papel de las fuerzas interatómicas deben desempeñarlo ahora las fuerzas intermoleculares (secundarias). En cambio, dada la mayor complejidad estructural de los materiales poliméricos, el modelo es difícilmente aplicable a ellos, salvo de un modo muy cualitativo.

En los elastómeros, por ejemplo, el desenrollado y enderezamiento de las cadenas poliméricas en la dirección del esfuerzo aplicado puede producir, con valores de esfuerzo relativamente bajos, deformaciones elásticas macroscópicas muy significativas (Figura 13.7). Sin embargo, una vez que los polímeros se han estirado y alineado, un alargamiento mayor requerirá vencer las fuerzas de enlace secundario que unen a las distintas cadenas, o vencer los propios enlaces primarios que mantienen la integridad de las macromoléculas, por todo lo cual los esfuerzos a aplicar deben ser mayores y la deformación dejará de ser reversible, esto es, elástica. Es lógico, entonces, que para estos materiales la relación entre el esfuerzo y la deformación no sea del tipo indicado por la Expresión (13.18), esto es, que no sea lineal. El comportamiento resultante puede llegar a ser bastante más complejo, por lo que se estudiará con detalle en el Capítulo 15.

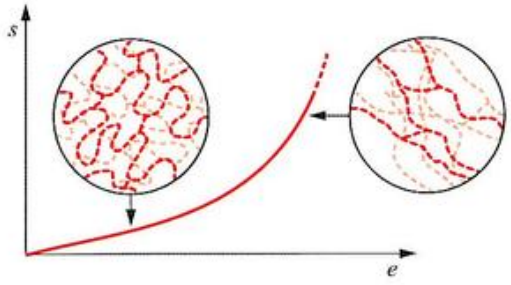


Figura 13.7. Deformación elástica no lineal de un material elastómero y esquemas de la disposición interna de sus macromoléculas en dos momentos de la deformación.

13.4. Factores que afectan a las propiedades elásticas

De lo dicho hasta aquí puede deducirse que el valor del módulo elástico se encuentra directamente condicionado por la fortaleza del enlace entre los átomos y, en menor medida, por detalles microestructurales como el tamaño de grano. Solo aquellos factores que afecten al enlace, como por ejemplo la temperatura del material (que hará variar la distancia promedio de equilibrio entre átomos), tendrán un efecto directo sobre el módulo de Young. Y, efectivamente, puede comprobarse cómo, en materiales metálicos y cerámicos, un aumento de temperatura disminuye el valor de E (Figura 13.8a). Por el contrario, diferencias microestructurales como las existentes entre un material recocido y otro deformado en frío no afectan significativamente al valor de E (Figura 13.8b).

Un comportamiento parecido exhiben algunos materiales poliméricos, pero no todos: los elastómeros experimentan un incremento de su módulo de Young al elevarse la temperatura, justo el comportamiento contrario que exhiben el resto de materiales. Esto es así porque, en estos materiales, el aumento de la temperatura favorece el enrollamiento y plegamiento de las cadenas poliméricas, lo que acarrea una contracción que solo podrá ser contrarrestada aumentando el esfuerzo aplicado. Externamente, esto equivale a decir que el módulo elástico ha aumentado (Nota 13.3).

Lógicamente, otro factor que puede afectar al valor de E es la composición del material. Cuando se forma una solución sólida, el módulo de Young varía linealmente con la fracción atómica de soluto, como se muestra en la Figura 13.9a. Sin embargo, cuando el material ya no es monofásico, la variación no es lineal, sino más compleja, como por ejemplo cuando se trata de las dos fases que constituyen la mezcla eutéctica

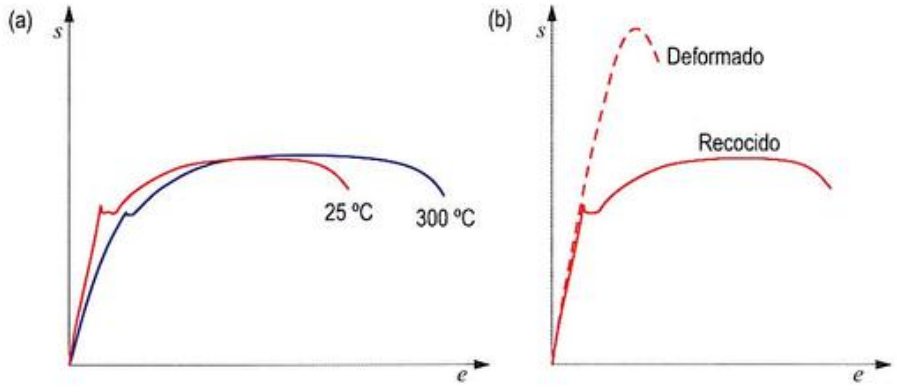


Figura 13.8. (a) Gráficas s-e de un material metálico (acero de bajo contenido en C) ensayado a dos temperaturas distintas. (b) Gráficas s-e del mismo material, en distintas condiciones (recocido y deformado en frío), ensayado a la misma temperatura de 25 °C. (La pequeña meseta exhibida por algunas de las curvas se justificará en el Capítulo 14).

© Ediciones Paraninfo

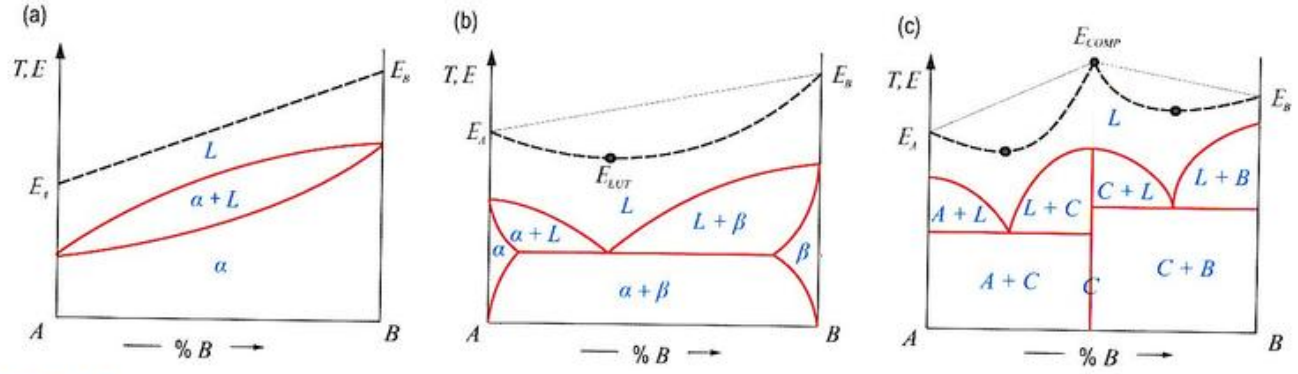


Figura 13.9. Variación del módulo de Young a temperatura ambiente como consecuencia de la variación de la composición: a) formación de una solución sólida con solubilidad total, b) efecto de la presencia de una transformación eutéctica y c) efecto de la presencia de un compuesto.

(Figura 13.9b). Estudiaremos este aspecto con detalle en el apartado siguiente. Si se produce una reordenación interna, de modo que los átomos se distribuyan y organicen respetando la estequiometría de un compuesto (Figura 13.9c), el módulo de Young aumenta ya que, bajo estas condiciones, se requiere una energía adicional para separar los átomos. (Esta es la explicación de por qué los compuestos intermetálicos tienen, en general, módulos de Young de valores superiores a los de sus componentes metálicos. Por ejemplo, el Al presenta un módulo alrededor de los 60 GPa, el Ti, de unos 115 GPa, y el compuesto $TiAl_3$, del orden de los 200 GPa).

Los módulos de Young, E, de los materiales metálicos amorfos son, típicamente, un 30 % menores que los de sus correspondientes formas cristalinas. Esto es consecuencia de que, en los metales amorfos, la distancia promedio entre átomos (r_0) es ligeramente mayor que en el estado cristalino, por lo que, de acuerdo con la Expresión (13.18), los valores esperables de E resultan menores. Del mismo modo, el mayor valor de r_0 también significa que la fracción de empaquetamiento es menor y, en consecuencia, será mayor el volumen asociado a cada átomo, por lo que los coeficientes de Poisson deberían ser algo mayores, como así sucede[11]. A pesar de esta aparente mayor compresibilidad, los módulos de compresibilidad (K) de los metales amorfos son comparables a los observados en los cristalinos, y esto es debido a que los mayores υ compensan a sus menores, E (recuérdese que $K = E/[3(1-2\upsilon)]$).

En los vidrios cerámicos, la deformación elástica no resulta del estiramiento de los enlaces químicos entre átomos, sino entre grupos tetraédricos. No obstante, como en el caso anterior, también suele suceder que los módulos de Young son inferiores a los correspondientes de sus versiones cristalinas. Así, por ejemplo, si para la sílice vítrea $E = 72$ GPa, para el cuarzo cristalino resulta ser 76.5 o 97.2 GPa, dependiendo de la dirección cristalográfica elegida para aplicar la carga.

Los factores que influyen en las características elásticas de los materiales poliméricos son diversos y dependen de la naturaleza y de las características de las cadenas constitutivas. De forma general, puede decirse que cuanto mayor sea el grado de polimerización, mayores sean los grupos atómicos laterales, mayor el grado de cristalinidad y el grado de entrecruzamiento o menor sea el grado de ramificación de las cadenas, tanto más rígido será el material polimérico y, por tanto, mayor será su módulo de Young. La dependencia de E con los distintos factores mencionados, desde luego, no es lineal, ni tiene el mismo grado de sensibilidad en todos ellos. La naturaleza de la dependencia es compleja.

Por ejemplo, los átomos o grupos atómicos laterales que sustituyen átomos de hidrógeno en la cadena del polietileno (PE) tienen una influencia dependiente de sus propios volúmenes: cuanto más grandes sean, más impedido estará el deslizamiento relativo de las distintas cadenas poliméricas cuando se ejerza un esfuerzo sobre el material, lo que externamente se percibirá por una mayor rigidez elástica. Grupos atómicos como el grupo metilo ($-CH_3$) o el grupo fenilo ($-C_6H_5$) son verdaderamente voluminosos, pero el átomo de cloro, por sí solo, es capaz de ejercer una mayor influencia debido a la mayor interacción de este átomo con los átomos de hidrógeno de las cadenas vecinas (el denominado *puente de hidrógeno*). Esta es la razón por la que el PVC[12] resulta ser bastante más rígido que muchos otros termoplásticos. De hecho, en algunas aplicaciones resulta demasiado incómoda tanta rigidez, por lo que se intenta paliar añadiendo a su composición inicial ciertos *plastificantes* (compuestos con masas moleculares pequeñas). Así, el material se vuelve menos rígido.

[11] Recuérdese que $\upsilon = -e_{trans}/e_{long}$, de modo que, si en promedio los átomos están más separados, ello quiere decir que los átomos tendrán más margen y podrán realizar aproximaciones laterales mayores, por lo que las deformaciones transversales podrán ser mayores, independientemente del valor de la deformación longitudinal, lo que se traducirá en valores mayores de υ.

[12] Recuerde que el PVC puede considerarse derivado del PE, resultante del reemplazo de los cuatro átomos de H de cada mero por átomos de Cl, altamente electronegativos.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

La ramificación de las cadenas impide o dificulta su empaquetamiento compacto, lo que, como puede entenderse, reduce la rigidez. Por una razón similar, el grado de cristalinidad tiene gran influencia en la rigidez de los materiales poliméricos. En las regiones cristalinas, las cadenas están densamente empaquetadas siguiendo disposiciones ordenadas, bajo las cuales los enlaces secundarios pueden manifestarse más eficazmente que en las regiones amorfas. En consecuencia, en los materiales poliméricos semicristalinos, el módulo de Young aumenta de forma significativa con el grado de cristalinidad.

Por último, hay que decir que al aumentar el entrecruzamiento entre las cadenas de un material elastómero, también aumenta su rigidez. La magnitud del módulo elástico es directamente proporcional a la densidad de entrecruzamientos. Un buen ejemplo lo constituye el caucho natural. En su estado natural, contiene muy pocos entrecruzamientos y es una sustancia pegajosa, mientras que cuando se vulcaniza, el caucho se rigidiza, al precio de sacrificar deformabilidad elástica. El grado de entrecruzamiento óptimo se consigue con un entrecruzamiento por cada 10 o 20 unidades méricas.

13.5. Elasticidad en materiales multifásicos

Ahora es el momento de cuestionarse si es posible conocer las propiedades elásticas de un material constituido por más de una fase a partir de las propiedades de dichas fases constituyentes. Bajo la designación de *sistema multifásico*, cabe considerar las mezclas eutécticas y eutectoides, pero también toda la gama de materiales híbridos. Así pues, dada la enorme cantidad e importancia de los materiales incluidos bajo esta designación, el asunto cobra sumo interés. Centraremos nuestro estudio en el análisis del módulo de Young.

Por sencillez, consideremos un material bifásico (luego extenderemos el desarrollo a materiales de más de dos fases). Supongamos que las dos fases constituyentes, α y β, están mezcladas aleatoriamente (Figura 13.10a) y que la fracción volumétrica de cada fase es ϕ_α y ϕ_β, respectivamente, cumpliéndose que $\phi_\alpha + \phi_\beta = 1$. Si los respectivos módulos de Young de dichas fases son E_α y E_β, la pregunta es: ¿cuál será el módulo de Young del material bifásico?

Pensemos primeramente en un problema más sencillo: ¿cuál sería la densidad de la mezcla bifásica? Es fácil demostrar (vea el Ejercicio resuelto 13.4) que la densidad de la mezcla se calcula sencillamente a través de una media ponderada de las densidades individuales, a saber:

$$\delta = \phi_\alpha \delta_\alpha + \phi_\beta \delta_\beta \tag{13.19}$$

Ejercicio resuelto 13.4

Calcule la densidad de una mezcla bifásica ($\alpha + \beta$) conocidas las fracciones volumétricas de las dos fases, ϕ_α y ϕ_β, y sus respectivas densidades, δ_α y δ_β.

Aplicada esta forma de promediar, denominada **ley lineal de mezclas**, al caso del módulo elástico de una mezcla bifásica, se obtiene:

$$E = \phi_\alpha E_\alpha + \phi_\beta E_\beta \tag{13.20a}$$

donde E representa el módulo efectivo del material bifásico. No obstante, aunque no es el caso de la densidad, sí sucede con otras propiedades que admiten una posibilidad alternativa que consiste en asumir que son los inversos de las propiedades los aditivos, de modo que:

$$E^{-1} = \phi_\alpha E_\alpha^{-1} + \phi_\beta E_\beta^{-1} \tag{13.20b}$$

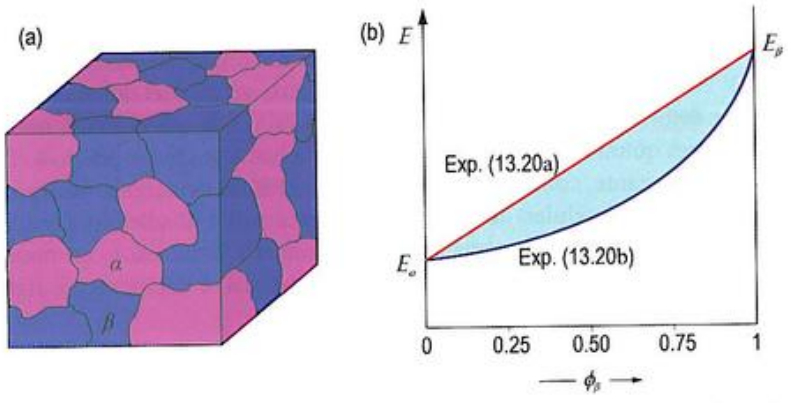


Figura 13.10. (a) Sistema bifásico aleatorio en el que las fases se presentan con fracciones volumétricas $(1 - \phi_\beta)$ y ϕ_β, respectivamente. (b) Representación gráfica de las dos leyes de comportamiento que describen el módulo de Young del material bifásico en función de la composición.

Estas dos aproximaciones para E se han representado en la Figura 13.10b y constituyen límites a los valores máximo y mínimo del módulo. El comportamiento real se sitúa habitualmente entre los dos extremos.

¿Podría conocerse qué distribución de fases estaría mejor representada por la Expresión (13.20a), y qué otra por la Expresión (13.20b)? Para responder a esta pregunta, vamos a considerar que el sistema bifásico consiste en un bloque formado por una serie de capas rectangulares alternas de fase α y β, tal como muestra la Figura 13.11.

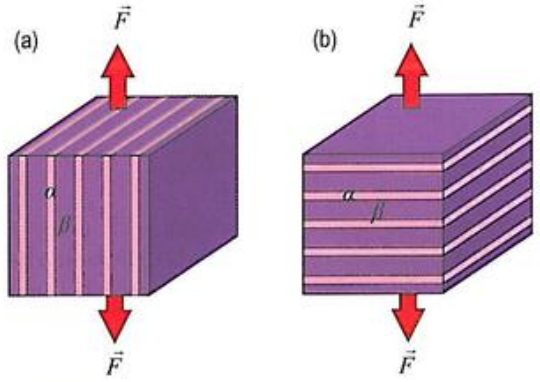


Figura 13.11. Modelo de un material bifásico constituido por un apilamiento de capas alternas de las dos fases. (a) La fuerza actúa paralelamente a los planos del apilamiento (*condición de isodeformación*). (b) La fuerza actúa en dirección perpendicular a los planos (*condición de isoesfuerzo*).

El cálculo del módulo de Young para el caso en el que dicho bloque es sometido a una carga F con dirección paralela a los planos que conforman el sistema (Figura 13.11a) es un problema sencillo. El equilibrio estático implica que F es igual a la suma de las fuerzas realizadas por cada componente, esto es, F_α y F_β. Estas fuerzas, a su vez, son iguales al producto de los correspondientes esfuerzos, s_α y s_β, y las respectivas secciones que soportan dichos esfuerzos. Las fracciones de áreas que representan estas secciones coinciden numéricamente con los valores de las fracciones volumétricas respectivas, ϕ_α y ϕ_β, por lo que se cumple que:

$$s = \phi_\alpha s_\alpha + \phi_\beta s_\beta \qquad (13.21)$$

Y de aquí que, admitiendo que cada fase satisface la ley de Hooke y que la deformación es compatible, lo que exige que las deformaciones de ambas fases hayan de ser las mismas, que supondremos igual a e, entonces:

$$s = \left(\phi_\alpha E_\alpha + \phi_\beta E_\beta\right)e \qquad (13.22)$$

Pero el módulo de Young para el sistema bifásico es, por definición, $E = s/e$, por lo que se deduce que:

$$E = \phi_\alpha E_\alpha + \phi_\beta E_\beta \qquad (13.23)$$

expresión que coincide con la (13.20a). La condición empleada para la deducción de la Expresión (13.23), según la cual las deformaciones de ambas fases han de ser iguales, se denomina **condición de isodeformación**.

Una expresión coincidente con la dada en (13.20b) se obtendrá imponiendo una condición de deformación diferente, denominada **condición de isoesfuerzo**, que se presenta cuando la fuerza mecánica es perpendicular a los planos que conforman el material (Figura 13.11b).

Bajo esta situación, ambos constituyentes soportan ahora la misma carga o esfuerzo, s, pero se estiran o deforman diferentes cantidades porque sus módulos elásticos son diferentes. La deformación total del material bifásico, e, vendrá dada por la suma ponderada de las deformaciones individuales, esto es, $e = \phi_\alpha e_\alpha + \phi_\beta e_\beta$. Admitiendo nuevamente que las dos fases se comportan elásticamente de acuerdo con la *ley de Hooke*, se tendrá que:

$$e = \phi_\alpha s / E_\alpha + \phi_\beta s / E_\beta \qquad (13.24)$$

De nuevo, como el módulo de Young de la muestra ha de cumplir que $E = s/e$, entonces:

$$E = \left(\phi_\alpha / E_\alpha + \phi_\beta / E_\beta\right)^{-1} \qquad (13.25)$$

expresión que coincide con la (13.20b).

Así pues, la aproximación de isodeformación predice el límite superior de los valores de los módulos, mientras que la aproximación de isoesfuerzo describe el límite inferior. Lógicamente, las mezclas bifásicas que no están constituidas por capas alternas, sino por regiones distribuidas aleatoriamente, exhibirán módulos que caen entre estos dos valores extremos.

En el caso de los materiales híbridos o composites, estos suelen estar constituidos por una fase continua denominada **matriz**, de carácter dúctil, poco resistente y poco rígida, en la que se halla dispersa otra fase, discontinua, denominada **refuerzo** o **reforzante**, en forma de *partículas* o *fibras*[11], de naturaleza bastante más rígida y resistente (aunque también más frágil) que la matriz. El objetivo es que el

[11] En virtud de la forma del refuerzo, los composites se clasifican en *particulados*, si el refuerzo está constituido por partículas, o *fibrilados*, si el refuerzo adopta la forma de fibra. Las pequeñas fibras, que en la bibliografía inglesa, aparecen designadas como *whiskers* —por su forma, que recuerda a la de los pelos del bigote de ciertos animales—, serán aquí denominadas como *fibrículas* (por semejanza con *febrícula*, cierta fiebre menor de pequeña intensidad).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

conjunto posea una combinación ventajosa de las virtudes de sus componentes. Por el estudio anterior, queda claro que solo en el caso de que la fase más resistente (refuerzo) esté alineada con el eje de la carga, se conseguirá la rigidez elástica máxima.

La extensión a sistemas de más de dos fases es simple. Para el límite superior:

$$E = \sum_i \phi_i E_i \tag{13.26}$$

y para el límite inferior:

$$E = \left(\sum_i \phi_i / E_i \right)^{-1} \tag{13.27}$$

13.6. Determinación experimental de las constantes elásticas

Es el momento de preguntarse cómo puede conocerse el valor del módulo elástico de un material. Dado que una descripción precisa de las curvas E_p-r no es nada fácil, resulta poco viable pretender determinar E a partir de dichas curvas teóricas.

Mucho más práctico resulta, sin duda, la realización de algún tipo de ensayo que proporcione parejas de valores de esfuerzo y deformación, las cuales, una vez relacionadas, permitirán deducir las diferentes constantes elásticas.

De las discusiones previas, puede deducirse que existen tres maneras básicas de aplicar la carga mecánica: **tracción**, **compresión** y **cizalladura** (Figuras 13.12a, b y c). En muchas aplicaciones ingenieriles, muchas cargas son **torsionales** (Figura 13.12d) más que de cizalladura pura, o **de flexión** (Figura 13.12e), que combinan simultáneamente tracción y compresión.

Cada una de estas maneras de aplicar la carga mecánica da origen a un ensayo mecánico diferente. En los **ensayos de tracción** y **de compresión**, el módulo de Young puede determinarse sencillamente mediante la expresión:

$$E = \frac{\Delta s}{\Delta e} \tag{13.28}$$

siendo Δs y Δe las respectivas variaciones de esfuerzo y deformación entre dos instantes arbitrarios durante la deformación elástica.

De forma similar, para el **ensayo de cizalladura**, el módulo de cizalladura puede determinarse por medio de:

$$G = \frac{\Delta \tau}{\Delta \gamma} \tag{13.29}$$

siendo, nuevamente, $\Delta\tau$ y $\Delta\gamma$ las respectivas variaciones de esfuerzo y deformación (tangenciales) entre dos instantes arbitrarios durante la deformación elástica. Una expresión similar puede deducirse para un **ensayo de torsión**, en la que T hace el papel de τ, y ϕ el de γ.

La expresión de cálculo no resulta tan sencilla cuando se considera el denominado **ensayo de flexión transversal**. En este caso, si la sección de la muestra es rectangular, el módulo de Young se determina a través de:

$$E = \frac{\Delta s}{\Delta e} = \frac{L_0^3 F}{4ab^3\delta} \tag{13.30a}$$

donde L_0 es la distancia entre los puntos de apoyo (Figura 13.12 e), F es la fuerza aplicada, δ es la **deflexión** o **flecha** y a y b son, respectivamente, el ancho y el grosor de la muestra.

Si la probeta tiene sección circular, de radio R, entonces, la expresión a emplear es:

$$E = \frac{\Delta s}{\Delta e} = \frac{L_0^3 F}{12\pi R^4 \delta} \tag{13.30b}$$

Pero, además de estos ensayos básicos, para la determinación de las constantes elásticas, pueden aplicarse métodos algo más exóticos. En la Adenda de este capítulo, se describe, por ejemplo, cómo a partir del conocimiento de las velocidades de propagación del sonido a través de un material es posible deducir las distintas constantes elásticas. Esto es así ya que, al igual que la elasticidad, la velocidad del sonido depende decisivamente de la fortaleza de los enlaces atómicos, responsables últimos de la transmisión de la perturbación elástica que constituye el sonido. Resumidamente, puede decirse que los módulos de Young y de rigidez pueden calcularse como:

$$E = \delta v_{SL}^2 \tag{13.31}$$

$$G = \delta v_{ST}^2 \tag{13.32}$$

donde v_{SL} y v_{ST} son las respectivas velocidades longitudinales y transversales del sonido en el material considerado, y δ, su densidad[14].

[14] No debe sorprender, no obstante, que los valores obtenidos por esta técnica difieran de los obtenidos mediante cualquier otra. Cada ensayo proporciona resultados acordes con su naturaleza, siempre compleja. En principio, no deberían compararse valores obtenidos por métodos muy diferentes o condiciones de ensayo muy distintas.

© Ediciones Paraninfo

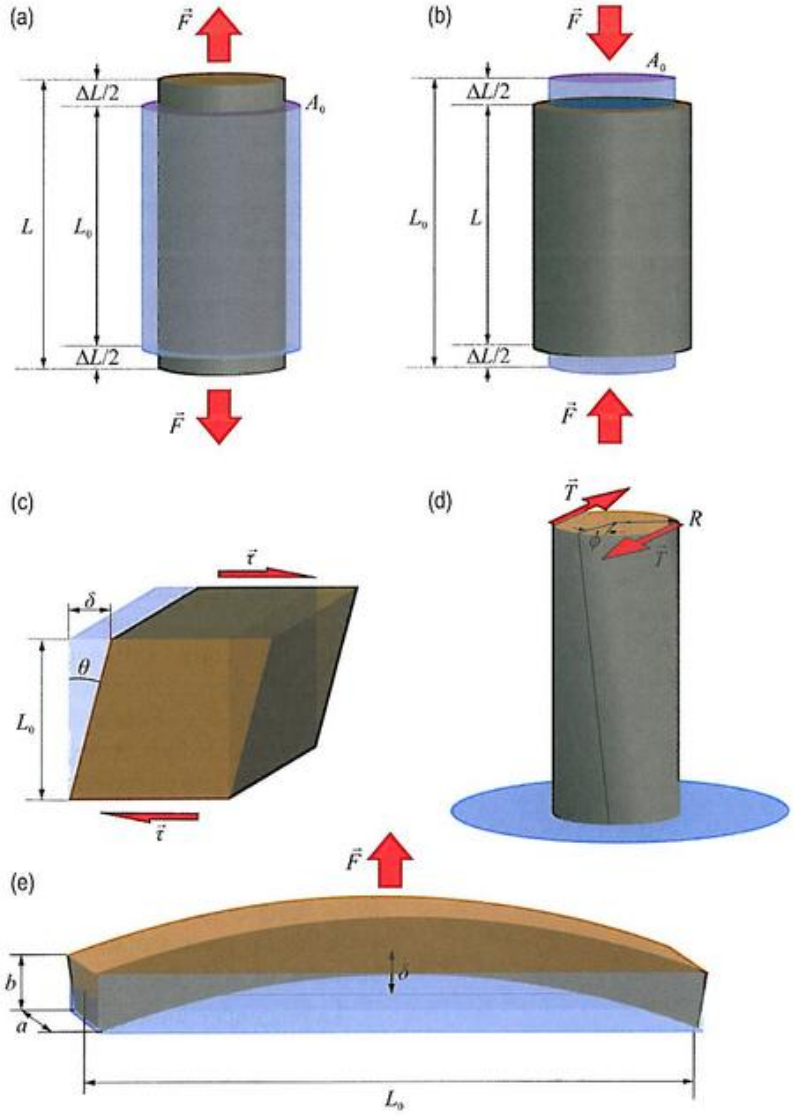


Figura 13.12. Esquema de cómo: (a) una carga de tracción produce alargamiento y una deformación lineal positiva, (b) una carga de compresión produce contracción y una deformación lineal negativa, (c) una carga tangencial (cortante) produce una deformación de cizalladura, (d) un par de fuerzas T produce una deformación torsional o ángulo de giro ϕ respecto al extremo fijado y (e) una fuerza aplicada entre los extremos fijados produce flexión de una barra.

13.7. Más allá de la elasticidad

El comportamiento elástico de los materiales no es ilimitado. En la mayoría de ellos, las deformaciones tolerables dentro de ese comportamiento son muy restringidas. El máximo valor de esfuerzo bajo el cual el material se comporta todavía elásticamente se denomina **resistencia en el límite elástico** o, simplemente, **límite elástico**[13] del material y se designa por s_{LE} o σ_{LE}.

Es posible efectuar una estimación del valor del límite elástico de los materiales. Se denominará **límite elástico**

[13] Se trata, desde luego, de una abreviación justificada solo por motivos de economía del lenguaje (la misma denominación también podría reclamarse, desde luego, para designar a la *deformación en el límite elástico*, e_{LE} o ε_{LE}). No obstante, dado que la expresión de *límite elástico* está bien implantada, aquí se utilizará como equivalente a *resistencia en el límite elástico*. Otros nombres utilizados en la bibliografía son los de *resistencia a la cedencia* o *esfuerzo de cedencia*, traducción directa de las expresiones inglesas *yield strength* o *yield stress* (σ_y), respectivamente. Afortunadamente, la insólita nomenclatura introducida por la norma UNE-EN 10002-2001 del ensayo de tracción para metales, que denomina a esta magnitud como *resistencia de prueba* o *resistencia dúctil*, no ha gozado de mucha aceptación. De hecho, la norma que la reemplazó (UNE-EN ISO 6892.2010) ha vuelto a recuperar el término *límite elástico*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

teórico ($\tilde{s}_{LE}$ o $\tilde{\sigma}_{LE}$) a dicha predicción teórica. La equivalencia práctica entre el valor real ($\tilde{\sigma}_{LE}$) y el ingenieril ($\tilde{s}_{LE}$) se debe a que el régimen lineal se mueve, normalmente, en un intervalo de deformaciones muy estrecho, lo que se traduce en que los valores de las magnitudes reales e ingenieriles prácticamente coinciden. Para propósitos de cálculo, es preciso obtener la curva esfuerzo-deformación, *s-e*, a partir de la curva de la Figura 13.5. El proceso requiere varios pasos y comprender que la situación inicial de la que se parte, en la que los átomos se encuentran a la distancia de equilibrio r_0, no requiere actuación de fuerza alguna. Solo, cuando se pretende separar a los átomos, debe ejercerse una fuerza dF, opuesta a la fuerza atractiva F representada en la Figura 13.5, que los mantiene unidos. Por lo tanto, en primer lugar, debe obtenerse la curva dF frente a r, lo que se logra representando $-F$ frente a r, considerando únicamente la parte positiva. En segundo lugar, ha de restarse al eje X el valor r_0, para obtener los valores no de r, sino de dr. Por último, debe normalizarse el eje Y dividiendo por r_0^2, y el eje X, dividiendo por r_0, para ser consistentes con las definiciones de s y e empleadas en la Expresión (13.18), según las cuales $s = dF/r_0^2$ y $e = dr/r_0$. La curva así obtenida es la curva *s-e* buscada, y se representa esquemáticamente en la gráfica de la Figura 13.13.

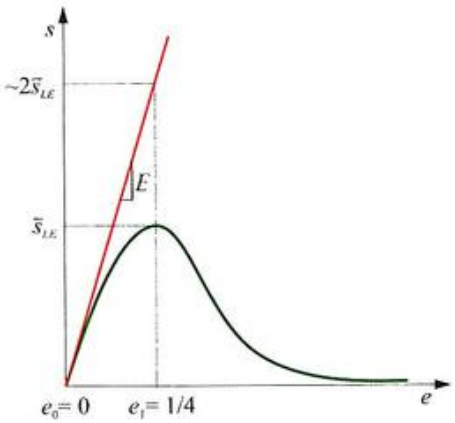


Figura 13.13. Curva de esfuerzo-deformación calculada a partir de la fuerza de enlace entre una pareja de átomos.

El valor máximo de la nueva curva es precisamente el valor que buscamos, $\tilde{s}_{LE}$. Este máximo de la curva se produce para una deformación de aproximadamente $\frac{1}{4}$, lo que significa que la pareja de átomos de referencia se ha separado una distancia aproximadamente igual a $\frac{1}{4}r_0$, para que, de este modo, la deformación $e = \frac{1}{4}r_0/r_0 = \frac{1}{4}$. (Esto significa que, si la distancia entre los átomos se aumenta más allá de un 25 % de la distancia de equilibrio, el enlace que los une se romperá definitivamente).

La línea recta auxiliar que se ha trazado con pendiente E debe pasar por el origen de deformaciones, porque cuando la deformación es nula eso quiere decir que la distancia entre los átomos es la de equilibrio y, como se demostró en el Apartado 13.3.2, la pendiente de la curva *F-r* evaluada a la distancia de equilibrio, r_0, es proporcional a E.

Tal como se aprecia en la Figura 13.13, sucede además que para $e = \frac{1}{4}$ el valor del esfuerzo que adquiere la línea recta equivale aproximadamente al doble de $\tilde{s}_{LE}$. Por consiguiente, $2\tilde{s}_{LE} = \frac{1}{4}E$, lo que conduce a que:

$$\tilde{\sigma}_{LE} = \tfrac{1}{8}E \qquad (13.33a)$$

Estimaciones teóricas más rigurosas conducen al resultado:

$$\tilde{\sigma}_{LE} = \tfrac{1}{15}E \qquad (13.33b)$$

Desgraciadamente, la discrepancia entre los valores teóricos, calculados con las Expresiones (13.33a) o (13.33b), y los valores experimentalmente medidos es tan grande que causa sonrojo: los valores teóricos resultan ser muy superiores a los respectivos valores experimentales (incluso 10^4 veces menores). Esto nos dice claramente que hay algo que no ha sido considerado al deducir las Expresiones (13.33). Lo que se ha omitido es el efecto de todas las imperfecciones y defectos que siempre están presentes en los sólidos cristalinos (Capítulo 7) y que, como se verá en capítulos posteriores, determinan de forma crucial sus propiedades mecánicas. La existencia de defectos significa que no se pueden escalar, de manera directa, los esfuerzos macroscópicos a esfuerzos en las dimensiones atómicas, ni viceversa.

La pregunta entonces es: ¿qué sucede cuando los esfuerzos exceden el valor del límite elástico?, esto es, ¿qué sucede más allá de la elasticidad? La respuesta depende del material que se considere. Los materiales metálicos, por ejemplo, pueden seguir deformándose, ahora ya de forma permanente (es decir, sin poder recuperar sus dimensiones originales), exhibiendo un comportamiento que se denomina **plástico**, hasta la rotura. Los materiales moleculares y cerámicos, en cambio, admiten poca o ninguna deformación plástica antes de romper. Los materiales poliméricos exhiben un comportamiento mucho más complejo, que recibe el nombre de comportamiento **viscoelástico**. Mientras que los materiales metálicos rara vez se alargan elásticamente más de un 0.5 %, y no más allá del 100 % de forma plástica, algunos elastómeros, por el contrario, pueden experimentar alargamientos elásticos superiores al 1 000 %.

La Figura 13.8 también permite comprobar que si bien la microestructura del material no afecta al módulo de elasticidad, sí tiene un efecto importante sobre el comportamiento subsiguiente. Puede observarse que la relación lineal entre el esfuerzo y la deformación perdura hasta valores menores cuando el material ha sido recocido. Algo en el interior del

© Ediciones Paraninfo

material recocido, con menor límite elástico, hace que los mecanismos de la deformación que lamaremos *plástica* comiencen a actuar con anterioridad.

Desde un punto de vista atómico, como veremos en el siguiente capítulo, la deformación plástica entraña la ruptura de enlaces entre átomos vecinos y la formación de nuevos con otros vecinos, todo ocasionado por el movimiento relativo de un gran número de átomos o moléculas, de tal modo que, una vez cesa el esfuerzo, es imposible restaurar la situación de partida. Pero incluso esto puede realizarse de dos modos distintos, mediante *deslizamiento de planos atómicos* (característico en materiales cristalinos) o mediante *flujo viscoso* (característico de líquidos o sólidos no cristalinos). Hay, incluso, una tercera posibilidad, a caballo entre el comportamiento elástico y el viscoso, el ya mencionado comportamiento *viscoelástico*. Tal comportamiento también debe entenderse como plástico pues, si bien una pequeña fracción de la deformación puede ser recuperable, la mayor parte de ella tendrá carácter permanente. Se analizarán con detalle todas estas cuestiones en los dos capítulos siguientes.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

13.1. Suponga una probeta metálica de sección circular de 10 mm de diámetro y 60 mm de longitud que, al aplicarle una carga de 50 kN, se alarga elásticamente 0.62 mm. Calcule el módulo de Young e indique qué material podría ser.

Solución: $E = 61.8$ GPa, aluminio.

13.2. En la gráfica correspondiente al ensayo de tracción de un material metálico, se observa que la zona elástica termina cuando se aplica un esfuerzo de tracción de 400 MPa y que el ángulo formado por la zona elástica con el eje X de la gráfica es de 87.14º (téngase en cuenta que la representación se hace de forma que una deformación de 0.1 es gráficamente equivalente a 1 000 MPa). Determine el módulo de Young del material ensayado e indique de qué material podría tratarse.

Solución: $E = 200$ GPa, hierro o níquel.

13.3. Una probeta de acero ($E = 207$ GPa y $\upsilon = 0.33$) de 10 mm de diámetro se somete a deformación elástica mediante una carga de tracción. Determine qué fuerza será necesario aplicar para obtener una reducción en su diámetro de 0.003 mm.

Solución: $F = 14\,137.2$ N.

13.4. Un bloque de una aleación de aluminio ($G = 26$ GPa y $\upsilon = 0.33$) de 10×10×10 mm se somete a deformación elástica mediante una carga tangencial en dos de sus caras paralelas.

a) Calcule qué fuerza será necesario aplicar para obtener una deformación de 0.1 mm en la cara donde se aplica la fuerza.

b) Determine el módulo de Young del material.

Solución: a) 260 MPa, b) $E = 69.16$ MPa.

13.5. Determine la profundidad a la que el agua ($K = 2.2$ GPa) ocupa un volumen un 1 % menor del que tiene en la superficie.

Solución: 2 200 m.

13.6. Encuentre una expresión que permita relacionar las constantes elásticas E, K y G.

Solución: $E = \dfrac{9KG}{G+3K}$.

13.7. Extienda la Expresión 13.19 a un sistema multifásico y encuentre la expresión de la densidad de un sistema multifásico conociendo las densidades individuales (δ_i) y sus correspondientes fracciones másicas (η_i).

Solución: $\delta = \sum_i \phi_i \delta_i$; $\delta = \left(\sum_i \eta_i / \delta_i\right)^{-1}$.

13.8. Suponga una aleación formada por una matriz de fase α en la que se distribuye un 5 % en masa de otra fase β. Estime el valor del módulo de Young para dicha aleación.

Datos: $E_\alpha = 62$ GPa, $E_\beta = 110$ GPa, $\delta_\alpha = 2.7$ g/cm³ y $\delta_\beta = 8.5$ g/cm³.

Solución: Estará comprendido entre 62.46 GPa y 62.82 GPa.

13.9. Se ha estudiado la velocidad de propagación del sonido en una pieza de acero de 30 mm de espesor ($\delta = 7.87$ g/cm³) y ha resultado que se detectan los ecos por el emisor-receptor de ultrasonidos al cabo de $1.160 \cdot 10^{-5}$ s y $1.875 \cdot 10^{-5}$ s para las ondas longitudinales y transversales, respectivamente. Determine el módulo de elasticidad y de rigidez del acero estudiado y compárelo con los obtenidos por otras técnicas: 211 GPa y 82 GPa, respectivamente.

Solución: $E = 210.55$ GPa y $G = 80.59$ GPa.

13.10. Se dispone de una probeta de sección rectangular de dimensiones 5×8 mm y longitud 50 mm. Se somete a un ensayo de tracción y, en la zona de régimen elástico, se ha medido que su alargamiento es de 0.3 mm cuando la carga es de 49.5 kN. Indique qué flecha tendría una probeta idéntica del mismo material si se la colocase entre dos apoyos (paralelos a la dimensión de 8 mm) separados 40 mm y se aplicase en el punto medio una fuerza de 20 kN.

Solución: $\delta = 1.55$ mm.

PREGUNTAS TIPO TEST

13.1. La deformación ingenieril se define como:
a) $\Delta L/L$.
b) $\Delta L/L_0$.
c) e/L.
d) e/L_0.

13.2. Una barra de 1.25 cm de diámetro está sometida a una carga de 2 500 kg. ¿Cuál será la tensión axial de la barra?
a) 0.2 MPa.
b) 20 MPa.
c) 200 MPa.

13.3. Si se aplica una fuerza axial de 12 N a una pieza de 40 mm de longitud, 10 mm de ancho y 6 mm de espesor, el esfuerzo sobre ella es de:
a) 1.8 $N \cdot cm^2$.
b) 20 $N \cdot m^{-2}$.
c) 0.2 $MN \cdot m^{-2}$.
d) 1 $MN \cdot m^{-2}$.

13.4. Si, durante la deformación elástica bajo una carga de tracción uniaxial, el coeficiente de Poisson es 0.5:
a) Hay una contracción transversal.
b) Hay un alargamiento transversal que es el doble que el longitudinal.
c) El volumen de la pieza disminuye.
d) El alargamiento longitudinal es la mitad que el transversal.

13.5. En la curva de un ensayo de tracción de un material:
a) La zona elástica se caracteriza por un endurecimiento por deformación.
b) El punto de mayor valor del esfuerzo en la curva delimita la zona elástica y la plástica.
c) La zona elástica está influenciada por la fortaleza de los enlaces entre los átomos.

13.6. La deformación elástica en materiales con comportamiento elástico lineal y no lineal es:
a) Dependiente del tiempo.
b) Parcialmente permanente.
c) Reversible.
d) Inversamente proporcional al esfuerzo.

13.7. El los materiales anelásticos, la deformación no se alcanza de forma instantánea y varía con el tiempo.
a) Verdadero.
b) Falso.

13.8. El módulo de rigidez es:
a) Directamente proporcional al módulo de Young.
b) Directamente proporcional al coeficiente de Poisson.
c) Directamente proporcional al módulo de compresibilidad.
d) Inversamente proporcional al esfuerzo axial aplicado.

13.9. La relación entre el módulo de compresibilidad y el de Young es:
a) $K = \dfrac{E}{2(1+2\upsilon)}$.
b) $K = \dfrac{E}{3(1-2\upsilon)}$.
c) $K = \dfrac{E}{3(1+2\upsilon)}$.
d) $K = \dfrac{E}{2(1-2\upsilon)}$.

13.10. El módulo de Young de un material metálico es, en general:
a) Muy superior al de una cerámica.
b) Similar al de una cerámica, pero inferior al de un material polimérico.
c) Menor que el de una cerámica, pero superior al de uno polimérico.
d) Mayor que el de un material cerámico y menor que el de uno molecular.

13.11. La fortaleza del enlace hace que el módulo de rigidez de un material cerámico sea, generalmente, muy superior al de un material metálico.
a) Verdadero.
b) Falso.

13.12. Los esfuerzos reales e ingenieriles se relacionan a través de:
a) $\sigma = e \cdot (1+s)$.
b) $\sigma = s \cdot \ln(1+e)$.
c) $\sigma = s \cdot (1+e)$.
d) $\sigma = e \cdot \ln(1+s)$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

13.13. Las variables ingenieriles y reales difieren tanto más cuanto mayor es la deformación.
a) Verdadero.
b) Falso.

13.14. El módulo de Young de un material:
a) Es mayor mientras menos profunda sea su curva E_p-r.
b) Es proporcional a la pendiente de la curva F–r en el punto en el que $F = 0$.
c) Es proporcional a $-[dE_p/dr]_{r=r_0}$.
d) Es inversamente proporcional a la curvatura del pozo de energía potencial en $r = r_0$.

13.15. El comportamiento elástico de un material polimérico:
a) Es lineal como el de los metálicos.
b) Es lineal, pero con un módulo de Young elevado como los de los cerámicos.
c) Tiene una pendiente elevada para bajas deformaciones.
d) Tiene una pendiente creciente con la deformación.

13.16. El módulo de Young de un material cerámico o metálico:
a) No se ve afectado por la temperatura.
b) Se ve notablemente afectado por la deformación en frío del material.
c) Aumenta con la temperatura de recocido.
d) Disminuye al aumentar la temperatura.

13.17. En los metales amorfos:
a) E es aproximadamente un 30 % mayor que los de su correspondiente forma cristalina.
b) El coeficiente de Poisson es menor que el del metal cristalino.
c) El módulo de compresibilidad (K) es comparable al del metal en forma cristalina.
d) La distancia promedio entre átomos (r_0) es ligeramente menor que en el estado cristalino.

13.18. En los vidrios cerámicos, los módulos de Young son superiores a los de sus versiones cristalinas.
a) Verdadero.
b) Falso.

13.19. El módulo de Young de un material polimérico es mayor mientras:
a) Mayor sea el grado de polimerización.
b) Mayor sea el grado de ramificación de las cadenas.
c) Menores sean los grupos atómicos laterales.
d) Menor sea el grado de entrecruzamiento.

13.20. En los materiales poliméricos semicristalinos, el módulo de Young aumenta de forma significativa con el grado de cristalinidad.
a) Verdadero.
b) Falso.

13.21. En un material bifásico, su módulo de Young puede venir determinado por:
a) $E = \phi_\alpha E_\alpha - \phi_\beta E_\beta$.
b) $E = \phi_\alpha E_\alpha + \phi_\beta E_\beta$.
c) $E^{-1} = \phi_\alpha E_\alpha + \phi_\beta E_\beta$.
d) $E = \phi_\alpha E_\alpha^{-1} + \phi_\beta E_\beta$.

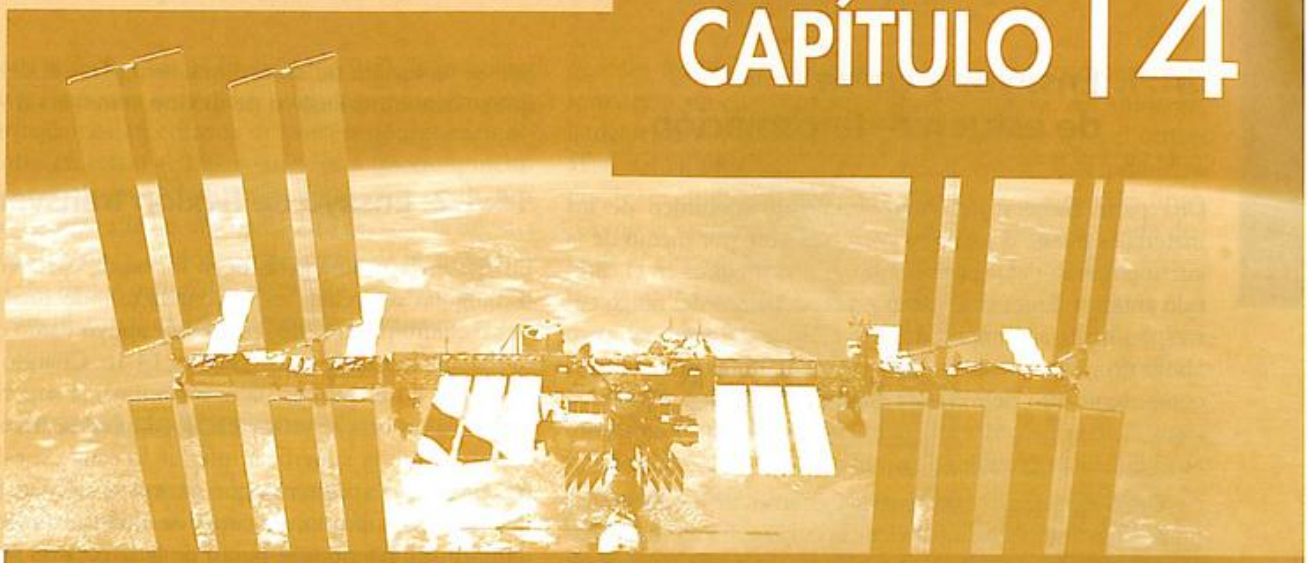
13.22. El límite elástico teórico, $\tilde{s}_{LE}$, con respecto al medido experimentalmente, es:
a) Igual.
b) La mitad.
c) Mucho mayor.
d) Mucho menor.

Solución de las preguntas tipo test

13.1. (b); **13.2.** (c); **13.3.** (c); **13.4.** (a); **13.5.** (c); **13.6.** (c); **13.7.** (a); **13.8.** (a); **13.9.** (b); **13.10.** (c); **13.11.** (a); **13.12.** (c); **13.13.** (a); **13.14.** (b); **13.15.** (d); **13.16.** (d); **13.17.** (c); **13.18.** (b); **13.19.** (a); **13.20.** (a); **13.21.** (b); **13.22.** (c).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 14



Propiedades mecánicas de los materiales

Plasticidad

CONTENIDO

14.1. Ensayos y curva de esfuerzo-deformación

14.2. Descripción macroscópica del comportamiento plástico

14.3. Descripción microscópica del comportamiento plástico

RECURSOS DIGITALES

Nota 14.1. Definiciones del límite elástico

Nota 14.2. La fractura desde un punto de vista atómico

Nota 14.3. Otras ecuaciones de endurecimiento

Nota 14.4. Criterio de Considère

Nota 14.5. Esfuerzo requerido para curvar una línea de dislocación

Nota 14.6. Esfuerzo requerido para que una dislocación atraviese una partícula

Adenda: Ensayos mecánicos (II): Ensayos de tracción, compresión, flexión y dureza

© Ediciones Paraninfo

14.1. Ensayos y curva de esfuerzo-deformación

Una parte esencial del comportamiento mecánico de los materiales puede describirse correctamente por medio de la curva esfuerzo-deformación, que ya presentamos en el capítulo anterior. Entonces, solo nos preocupamos del rango correspondiente al comportamiento elástico del material, pero ahora nos interesa saber cómo continúa la curva cuando el comportamiento deja de ser **elástico** y pasa a ser **plástico** (esto es, con deformación permanente), hasta el momento en el que la muestra llega a romper[1].

Otros aspectos de la respuesta mecánica de los materiales no pueden describirse a través de la curva esfuerzo-deformación y serán estudiados, junto con sus ensayos correspondientes, en los dos capítulos siguientes. Ahora analizaremos algunos de los ensayos ideados para obtener la curva esfuerzo-deformación, o para medir alguna propiedad mecánica muy concreta.

14.1.1. Ensayo de tracción

Este ensayo consiste en someter a una probeta sujeta por sus extremos (con forma y dimensiones normalizadas) a una carga uniaxial creciente, al tiempo que se registran la carga aplicada y el incremento de longitud (opcionalmente, también la reducción de sección) que esta experimenta, hasta que se produce la rotura (Figura 14.1a). A partir de los datos de carga y alargamiento, se calculan los correspondientes valores de esfuerzo y deformación con los que se traza la curva *s-e*. Dicha curva contiene información acerca de magnitudes mecánicas importantes como los ya conocidos módulo de Young y límite elástico, pero también la resistencia y la deformación a la tracción. (En la Adenda de este capítulo encontrará una descripción más detallada de este ensayo mecánico y de algunos otros).

Aunque este ensayo resulta ideal para materiales metálicos, no sucede lo mismo con buena parte de los materiales cerámicos y moleculares. Las razones son varias: para empezar, con estos materiales no resulta tan fácil como con los metales preparar probetas con la geometría requerida; ni siquiera resulta fácil sujetar mecánicamente las probetas sin romperlas o disponerlas perfectamente alineadas, con objeto de evitar la presencia de esfuerzos no uniaxiales que falsean el ensayo. En consecuencia, para los materiales que solo son capaces de soportar pequeñas deformaciones antes de romper, se ha ideado un ensayo que reemplaza al de tracción y que se denomina **ensayo de flexión transversal**.

14.1.2. Ensayo de flexión transversal

En este ensayo, una probeta en forma de barra con sección rectangular o circular es flexionada usando una técnica de tres o cuatro puntos (dos puntos de apoyo y uno o dos puntos de aplicación de carga), Figura 14.1b. Cuando se emplea la técnica a tres puntos (la más común), la superficie superior de la probeta se ve sometida a esfuerzos de compresión, mientras que la superficie inferior lo estará a esfuerzos de tracción. Las expresiones que permiten calcular los valores del esfuerzo aplicado, así como de la deformación producida (siempre referidas al punto de la barra más severamente deformado), se encuentran también en la Figura 14.1b. El esfuerzo máximo de tracción se sitúa en la superficie inferior de la probeta, directamente por debajo del punto de aplicación de la carga, y es allí (en la cara a tracción) por donde tendrá lugar la fractura. Esta es la razón por la que el ensayo de flexión es un sustituto razonable del ensayo de tracción. (Como la sección de la probeta prácticamente no varía durante el ensayo, las definiciones ingenieriles y reales coinciden en este caso).

14.1.3. Ensayo de compresión

El ensayo de tracción tiene la desventaja de que se vuelve inestable debido al «ablandamiento geométrico» que supone la continua reducción de la sección resistente de la muestra, lo que restringe bastante el rango de deformaciones que son alcanzables con él.

Este problema puede ser evitado en un ensayo similar al de tracción, pero en el que la carga es aplicada en sentido contrario: el **ensayo de compresión uniaxial**. Puesto que, en este caso, la sección transversal aumenta —está presente, por así decirlo, cierto «endurecimiento geométrico»—, pueden alcanzarse grandes deformaciones (Figura 14.1c). No obstante, un problema presente y que hay que evitar a toda costa es el causado por la fricción entre los platos de compresión y la superficie de la muestra. Como dicho rozamiento se opone a la expansión del área de las bases, para grandes deformaciones esto causa un «abarrilamiento» como consecuencia de que la sección transversal en el centro de la muestra puede expandirse más que la de sus bases. Por consiguiente, se obtendrá una sección no uniforme que da al traste con la geometría uniaxial.

Pero ¿son equivalentes las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas por ensayos de tracción y compresión? Para los materiales metálicos y buena parte de los poliméricos, siempre que se logre evitar el problema del abarrilamiento

[1] El hecho de que las deformaciones que se producen durante los ensayos sean permanentes es razón para considerar a estos ensayos pertenecientes a la categoría de *ensayos destructivos*.

y se empleen variables reales (no ingenieriles), la respuesta es afirmativa. Pero, con materiales cerámicos y moleculares, si las deformaciones en ensayos de compresión pueden alcanzar valores en torno al 1 %, sometidos a tracción, incluso siendo especialmente cuidadosos, rara vez se consiguen deformaciones más allá de un 0.1 %, esto es, solo la décima parte. Esta asimetría es debida a la presencia de microfisuras que, en el caso de los materiales cerámicos, crecen y se propagan con singular facilidad, precipitando la fractura.

14.1.4. Ensayo de torsión

El «ablandamiento geométrico», ineludible en el ensayo de tracción, puede también evitarse usando un ensayo de torsión, ya que en él la sección transversal no cambia durante la deformación (Figura 14.1d). De nuevo, pueden obtenerse grandes niveles de deformación. Durante la torsión, la deformación de cualquier sección es la misma, sin embargo, la deformación tangencial (γ) varía desde $\gamma = 0$ en el centro axial del cilindro a $\gamma = \gamma_{max}$ en la superficie. Este problema puede ser eludido usando cilindros huecos de paredes finas. (Como la sección de la probeta prácticamente no varía durante el ensayo, las definiciones ingenieriles y reales coinciden en este ensayo).

14.1.5. Ensayo de dureza

Finalmente, un método muy sencillo y ampliamente usado es el **ensayo de dureza**. Esencialmente, consiste en lo siguiente (Figura 14.2): un *penetrador* (*indentador*) es presionado contra la superficie de una muestra bajo una carga definida, lo que causa una huella que, en la mayoría de las variantes del

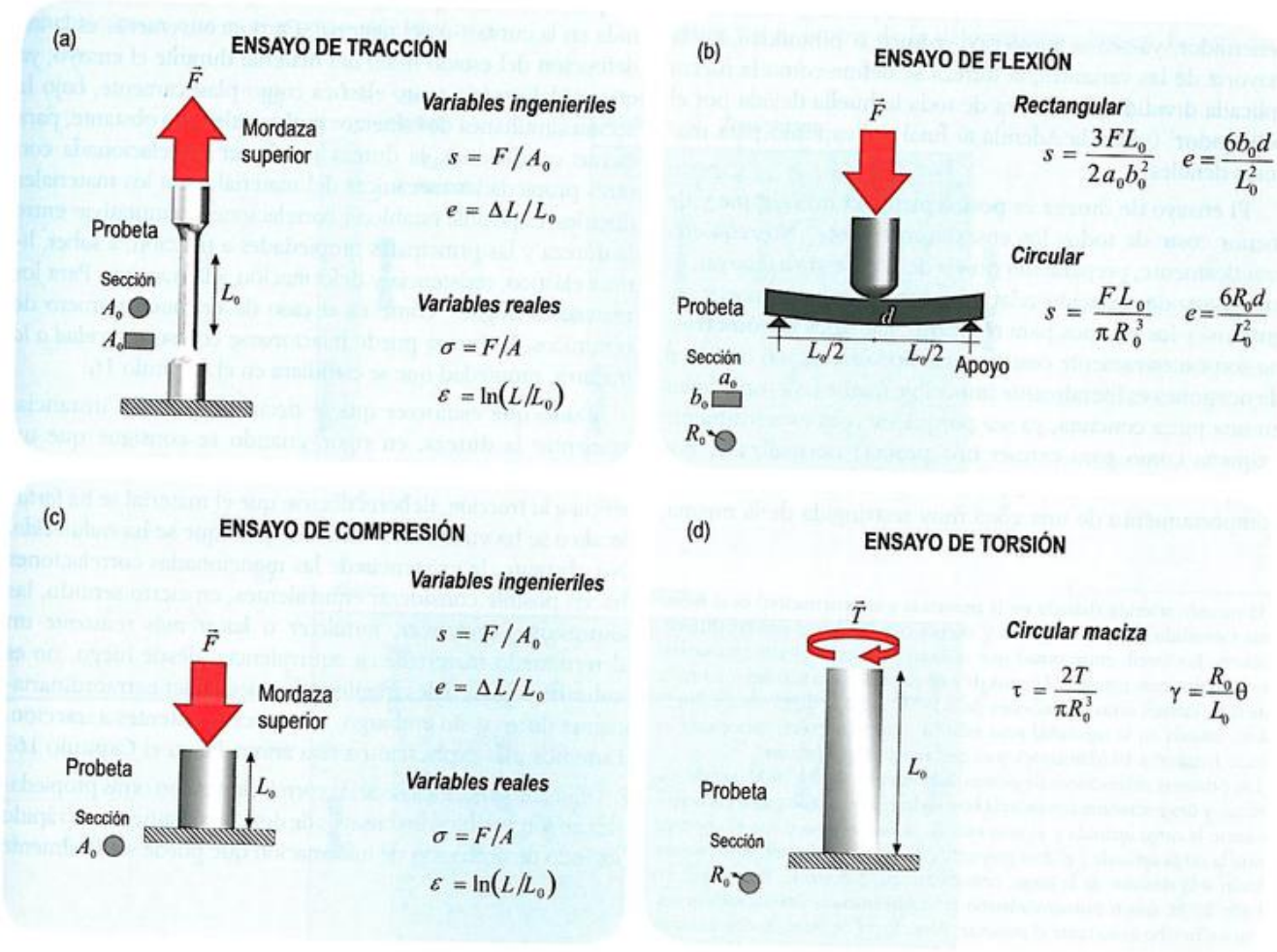


Figura 14.1. Esquema del montaje necesario para la implementación de: (a) un ensayo de tracción, (b) un ensayo de flexión transversal, (c) un ensayo de compresión uniaxial y (d) un ensayo de torsión. En todos los casos, se indican las expresiones que permiten calcular los esfuerzos a los que se somete la probeta y las deformaciones que esta experimenta.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

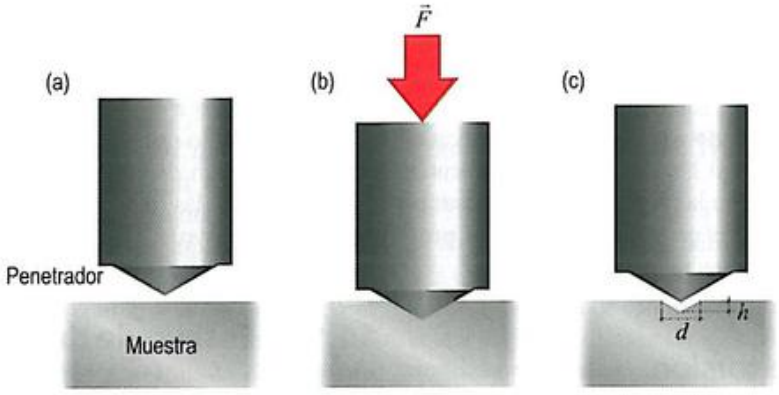


Figura 14.2. Secuencia de un ensayo de dureza: (a) colocación del penetrador por encima de la superficie de la muestra, (b) el penetrador ejerce una carga sobre la superficie de la muestra y (c) el penetrador es retirado de la superficie de la muestra y deja una huella cuantificable.

ensayo, es posteriormente analizada dimensionalmente tras la descarga[2].

Las diferentes variantes o métodos a los que se ha aludido se diferencian, entre otros aspectos, por la geometría del penetrador, ya sea semiesférico, cónico o piramidal. En la mayoría de las variantes, la dureza se define como la fuerza aplicada dividida por el área de toda la huella dejada por el penetrador[3] (véase la Adenda al final del capítulo para mayores detalles).

El ensayo de dureza es posiblemente el más simple y de menor coste de todos los ensayos mecánicos. No requiere, prácticamente, preparación previa de la muestra a ensayar, es un ensayo de duración relativamente corta (unos pocos segundos) y los equipos para realizarlo, llamados **durómetros**, no son excesivamente costosos. Como, además, en multitud de ocasiones es literalmente imposible medir las propiedades en una pieza concreta, ya sea porque esta sea excesivamente pequeña como para extraer una probeta normalizada, por ejemplo de tracción, o porque se está interesado en evaluar el comportamiento de una zona muy restringida de la misma, por ejemplo su superficie, el ensayo de dureza se presenta como una solución insustituible.

La principal desventaja de los ensayos de dureza es que no proporcionan más que una fracción de la información contenida en la curva *s-e* del material. Otro inconveniente es la indefinición del estado físico del material durante el ensayo, ya que es deformado tanto elástica como plásticamente, bajo la acción simultánea de esfuerzos multiaxiales. No obstante, para ciertas condiciones, la dureza puede ser correlacionada con otras propiedades mecánicas del material. Para los materiales dúctiles, es posible establecer correlaciones cuantitativas entre la dureza y las principales propiedades a tracción; a saber, límite elástico, resistencia y deformación a la tracción. Para los materiales frágiles, como es el caso de un buen número de cerámicos, la dureza puede relacionarse con su *tenacidad a la fractura*, propiedad que se estudiará en el Capítulo 16.

Dado que *endurecer* quiere decir, en primera instancia, aumentar la dureza, en rigor, cuando se consigue que un material dúctil vea aumentado su *límite elástico* y/o su *resistencia a la tracción*, debería decirse que el material se ha *fortalecido* o se ha vuelto *más resistente*, y no que se ha *endurecido*. No obstante, la existencia de las mencionadas correlaciones hacen posible considerar equivalentes, en cierto sentido, las expresiones *endurecer*, *fortalecer* o *hacer más resistente* un determinado material[4]. La equivalencia, desde luego, no es aplicable a materiales frágiles que pueden ser extraordinariamente duros y, sin embargo, muy poco resistentes a tracción. Daremos una explicación a esta anomalía en el Capítulo 16.

Sin embargo, incluso si las correlaciones con otras propiedades no son posibles, los ensayos de dureza constituyen un rápido método de obtención de información que puede ser fácilmente

[2] El método referido (basado en la *resistencia* a la penetración) es el modo más extendido de medir durezas y cuenta con diferentes escalas (Brinell, Vickers, Rockwell, entre otras) que utilizan penetradores con geometrías también distintas (véase la Adenda de este capítulo para más información). Además, existen otras definiciones de dureza, como la denominada *dureza Mohs*, basada en la *capacidad para rallar* a otros materiales. Esta escala va desde 1 (talco) a 10 (diamante), y es ciertamente poco precisa.

[3] Las primeras definiciones de dureza se remontan al año 1900. Desde entonces, y desgraciadamente todavía hoy, la *dureza* se definió como el cociente entre la *carga aplicada* y el *área total de la huella*, y no como el cociente entre la *carga aplicada* y el *área proyectada de la huella sobre un plano perpendicular a la dirección de la carga*, como sería más razonable. Fue Meyer, en el año 1908, quien primero advirtió la inconveniencia de esta definición, pero sin mucho éxito hasta el presente. Para mayor desatino, la dureza sigue expresándose en las trasnochadas unidades de kgf/mm^2 y no en $N/m^2 = Pa$, como sería deseable. Cabe mencionar, además, que una modalidad de dureza muy empleada en la industria, la llamada *dureza Rockwell*, basa su resultado no en el área de la huella provocada por el penetrador, sino en la profundidad alcanzada por este en el material.

[4] En inglés, por el contrario, se mantiene la diferencia y se distingue el término *hardening* (endurecimiento) de *strengthening* (fortalecimiento, aumento de su resistencia). En cambio, es cierto que se habla de *strain hardening* para referirse a un aumento de resistencia por deformación.

obtenida sin requerimientos específicos de la geometría de la muestra. Los resultados son particularmente interesantes para la investigación de los cambios de resistencia mecánica (provocados, por ejemplo, por cambios de dureza asociados con tratamientos térmicos) o para compararlos entre sí.

A excepción del ensayo de dureza, que es algo diferente, todos los demás ensayos persiguen el mismo objetivo: obtener la curva esfuerzo-deformación, tanto de la zona elástica como de la plástica, si la hubiera. Describiremos a continuación el tipo de curvas esfuerzo-deformación que caracterizan a los distintos materiales.

14.2. Descripción macroscópica del comportamiento plástico

Tal como hicimos al estudiar la elasticidad, seguiremos la estrategia de describir la plasticidad desde dos puntos de vista: el *macroscópico* y el *microscópico*. Comencemos por el macroscópico, que es el aspecto más intuitivo.

14.2.1. Tipos básicos de curvas *s-e*

Empleando las definiciones de esfuerzo y deformación ingenieriles, la forma cualitativa de la curva de esfuerzo-deformación de la mayoría de los materiales se corresponde con alguna de las tres mostradas en la Figura 14.3. La primera (Figura 14.3a) se refiere a un tipo de materiales que denominaremos **frágiles** y las otras dos (Figura 14.3b y c), a dos tipos de materiales a los que se aplicará el calificativo común de **dúctiles**.

La diferencia fundamental entre ambos tipos de comportamientos (*frágil* o *dúctil*) resulta evidente: superado el límite elástico del material, s_{LE}, el material *frágil* solo es capaz de soportar pequeñas deformaciones antes de romperse, mientras que el *dúctil* es capaz de tolerar grandes deformaciones permanentes (plásticas). Tanto en un caso como en el otro, a la zona de deformación elástica, caracterizada por una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación, le sigue, para esfuerzos mayores que el límite elástico, una relación no lineal entre s y e, propia de la deformación plástica. Es esta zona

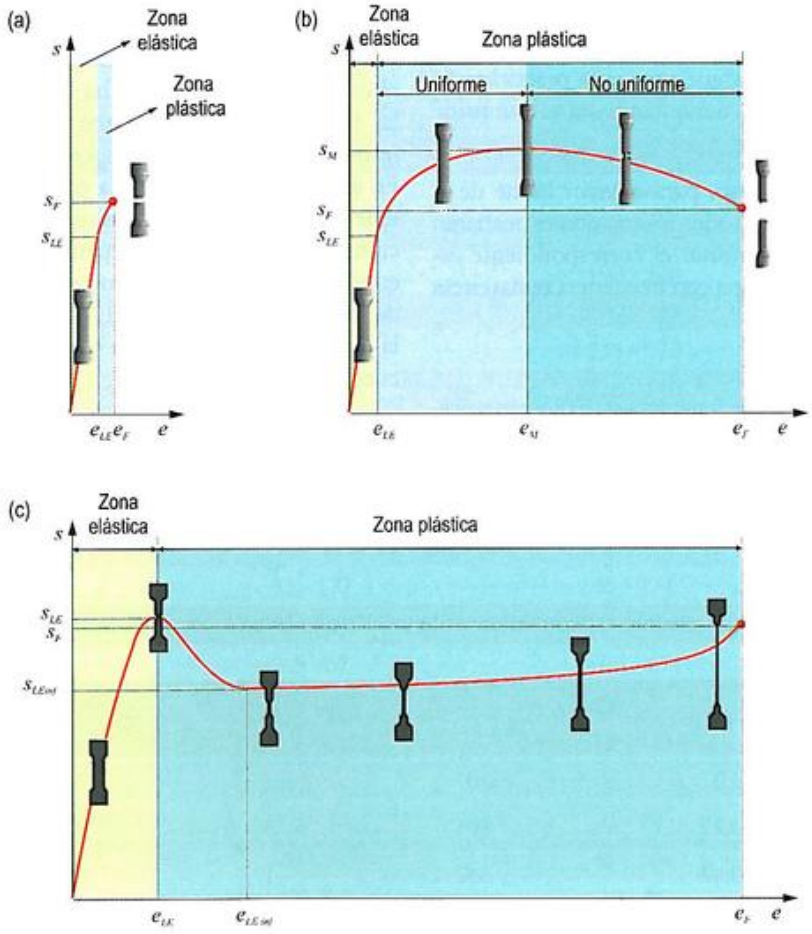


Figura 14.3. Curva de tracción típica, representada en variables ingenieriles, de un material: (a) frágil (metálico, cerámico, molecular o polimérico), (b) dúctil (metálico) y (c) dúctil (polimérico).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

plástica la que tendrá mayor o menor extensión, dependiendo de la naturaleza del material. Aunque, a primera vista, la determinación del valor de s_{LE} que delimita ambas zonas pueda parecer una tarea trivial, no lo es en absoluto (la Nota 14.1 profundiza en esta cuestión).

Por otra parte, aun cuando los dos casos sean considerados dúctiles, la evolución de la curva en la zona plástica es completamente distinta para los materiales metálicos y poliméricos.

En los primeros, superada la deformación que marca el límite elástico, e_{LE}, la curva asciende hasta alcanzar un valor máximo en el punto de deformación e_M. El valor del esfuerzo correspondiente a esa deformación se denomina **resistencia máxima a la tracción** o, simplemente, **resistencia a la tracción**[i] del material, s_M. Tras superar ese valor máximo, la curva cae hasta alcanzar el valor de rotura, s_F, para una deformación e_F.

En cambio, la curva correspondiente al material polimérico sigue una evolución diferente. Asciende hasta un valor máximo que se produce a la deformación e_{LE} y esfuerzo s_{LE} (denominado **límite elástico superior** o, simplemente, **límite elástico**), que marca el final del comportamiento elástico. Tras el máximo, la curva desciende hasta un valor s_{LEinf}, denominado **límite elástico inferior**, que se alcanza para la deformación e_{LEinf}, tras el cual sigue una zona prácticamente horizontal para, finalmente, remontar hasta el punto de rotura.

Así pues, sea cual sea el caso, para el valor límite de la **deformación a la fractura**, e_F, todos los materiales acabarán rompiéndose, incapaces de soportar el correspondiente esfuerzo aplicado (que se denomina con frecuencia **resistencia a la fractura**[ii], s_F).

[i] En la bibliografía anglosajona, *Ultimate Tensile Strength*, UTS, o más simplificadamente, *Tensile Strength*, TS.

[ii] También *resistencia a la rotura* (y su deformación correspondiente, *deformación a la rotura*).

Es posible realizar una estimación teórica de la resistencia a la fractura de los sólidos basándonos exclusivamente en la fuerza que mantiene unidos a una pareja de sus átomos y en la consideración de que toda interficie lleva asociado un exceso de energía (una energía libre superficial). Esa estimación teórica, que puede verse en la Nota 14.2, conduce a que la **resistencia ideal a la fractura** (en términos reales y no ingenieriles) puede estimarse conociendo el módulo de Young, E, la energía superficial de la superficie de rotura, γ, y el espaciado interatómico, r_0, del modo siguiente:

$$\tilde{\sigma}_F = \sqrt{\frac{2E\gamma}{r_0}} \qquad (14.1)$$

Para la mayoría de los materiales, el valor de $\tilde{\sigma}_F$ se mueve entre $E/3$ y $E/6$, siendo una estimación útil la de $E/4$. La Tabla 14.1 muestra los valores experimentales de la resistencia a la fractura de dos metales, dos cerámicos y un polimérico, junto con los valores calculados a través de la ecuación anterior.

Los valores teóricos de la Tabla 14.1 resultan ser bastante superiores a los respectivos valores experimentales. La discrepancia tiene el mismo origen que la observada con el valor teórico del límite elástico, $\tilde{\sigma}_{LE}$, que ya apuntamos en el capítulo anterior: no se ha tenido en cuenta el efecto de las imperfecciones y defectos presentes en los sólidos, determinantes, como veremos, en su comportamiento plástico. En el caso del polietileno, la estimación es mejor, pero debe tenerse en cuenta que la resistencia de los termoplásticos, como es el caso del PE, depende también de las fuerzas secundarias entre cadenas y no exclusivamente de la fortaleza de los enlaces en la cadena, que es lo que se presupone en la Expresión (14.1), por lo que su aplicabilidad es más que cuestionable.

La Tabla 14.2 reúne las características más relevantes, en lo que a la descripción del comportamiento plástico se refiere, de algunos materiales considerados representativos.

Tabla 14.1. Resistencia a la fractura medida experimentalmente y calculada teóricamente a través de la Expresión (14.1) para algunos materiales.

Material	σ_F experimental (GPa)	E (GPa)	γ (J/m²)	r_0 (nm)	$\tilde{\sigma}_F$ teórica (GPa)
Hierro	0.31	207	2	0.29	53.43
Wolframio	0.23	401	3	0.16	122.63
Alúmina	0.42	352	1	0.22	56.57
Diamante	2.85	1125	5.4	0.16	275.57
Polietileno	0.03	0.735	0.031	0.15	0.55

© Ediciones Paraninfo

Tabla 14.2. Límite elástico, resistencia máxima a la tracción, resistencia a la fractura, alargamiento y dureza Vickers (*HV*) de algunos materiales representativos. En los materiales metálicos, por *resistencia a la tracción*, normalmente, se entiende el valor del parámetro s_M; mientras que, para los materiales poliméricos, normalmente, se identifica con el parámetro s_F, como sucede siempre con los cerámicos y moleculares.

Material	s_{LE} (MPa)	s_M (MPa)	s_F (MPa)	e_F (%)	*HV*
Metálicos					
Aluminio	20 - 110	45 - 130	-	10 - 52	20 - 23
Aleaciones de aluminio	24 - 630	55 - 670	-	0.4 - 43	14 - 210
Cinc	172 - 1 260	240 - 1 340	-	1 - 35	40 - 418
Cobalto	225 - 560	670 - 990	-	3 - 12	208 - 308
Aleaciones de Cobalto	280 - 1 910	495 - 2 350	-	1 - 65	87 - 730
Cobre	33 - 332	209 - 344	-	14 - 60	46 - 109
Aleaciones de Cobre	28 - 1 250	100 - 1 350	-	1 - 65	40 - 440
Hierro	135 - 210	260 - 367	-	35 - 45	75 - 114
Aceros	140 - 2 810	270 - 2 980	-	0.3 - 70	88 - 1 040
Fundiciones férreas	65 - 790	90 - 1 000	-	0.1 - 45	90 - 320
Níquel	59 - 825	317 - 890	-	5 - 30	99 - 278
Aleaciones de níquel	70 - 1 590	310 - 1 950	-	0.3 - 70	96 - 600
Oro	30 - 185	115 - 200	-	4 - 40	27 - 60
Plomo	9	18	-	45	5
Titanio	350 - 705	450 - 900	-	3 - 38	140 - 280
Aleaciones de titanio	135 - 1 005	170 - 1 165	-	1 - 50	50 - 370
Wolframio	140	235	-	54	60
Cerámicos					
Alúmina	165 - 675	-	165 - 675	0.02 - 0.18	1 140 - 3 000
Baldosa cerámica	3 - 6	-	3 - 6	0.03 - 0.1	10 - 30
Carburo de silicio	190 - 520	-	190 - 520	0.03 - 0.13	1 900 - 3 100
Carburo de titanio	260 - 330	-	260 - 330	0.06 - 0.08	2 500 - 3 200
Carburo de wolframio	335 - 530	-	335 - 530	0.05 - 0.09	2 400 - 3 600
Circona	126 - 140	-	126 - 140	0.09 - 0.1	1 140 - 1 200
Diamante	2 800 - 2 930	-	2 800 - 2 930	0.24 - 0.28	4 200 - 4 900
Nitruro de silicio	140 - 525	-	140 - 525	0.06 - 0.18	1 050 - 3 050
Vidrio de borosilicato	22 - 35	-	22 - 35	0.03 - 0.05	66 - 472
Vidrios sódico-cálcicos	30 - 34	-	30 - 34	0.04 - 0.05	439 - 484
Vitrocerámica	35 - 177	-	35 - 177	0.05 - 0.19	135 - 720
Moleculares					
Grafito	1.5 - 67	-	1.5 - 67	0.02 - 0.48	4 - 67
Hielo	6 - 7	-	6 - 7	0.07 - 0.08	23 - 25
Telurio	5 - 8	-	9 - 13	32 - 40	6 - 10
Poliméricos					
Goma de estireno y butadieno (SBR)	1.4 - 17	-	3 - 28	400 - 600	50 - 90
Poliamida (nailon, PA)	20 - 93	-	41 - 104	10 - 1 200	6 - 32
Poliestireno (PS)	19 - 56	-	18 - 56	3 - 65	7 - 16
Polietileno (PE)	8 - 30	-	10 - 48	90 - 1 400	2 - 10
Polimetilmetacrilato (PMMA)	37 - 72	-	35 - 80	2 - 70	11 - 21

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tal como sucedía con los valores del módulo de elasticidad, los valores del límite elástico abarcan un intervalo de unos tres órdenes de magnitud: desde 1 MPa (para algún material polimérico) hasta casi 3 000 MPa (para algunos aceros o el diamante).

La mayoría de los materiales cerámicos tienen valores enormes de límite elástico. Los límites elásticos de los metálicos, incluso de los más resistentes, resultan ser inferiores a los de la mayoría de los materiales cerámicos. Los poliméricos, en general, tienen límites elásticos inferiores a los de los metálicos. Incluso los más resistentes solo logran alcanzar tímidamente los valores de las aleaciones de aluminio. Sus propiedades mejoran cuando los materiales poliméricos actúan como matrices en materiales híbridos.

De manera aproximada, puede decirse que la dureza (la modalidad denominada *Vickers*, designada por *HV*) puede estimarse, para materiales muy duros como los cerámicos, como 0.2 a 0.3 veces el valor de s_{LE}, cuando s_{LE} se expresa en MPa, y como 0.3 s_{LE}, para materiales metálicos.

14.2.2. Endurecimiento y estrangulamiento

Refiriéndonos en primer lugar a los materiales dúctiles metálicos (Figura 14.2b), el hecho de que la curva correspondiente a la zona plástica, al menos hasta el valor de deformación denotado por e_M, sea *creciente* (esto es, se requieren esfuerzos cada vez mayores para aumentar la deformación) quiere decir que durante la deformación plástica el material se *endurece*[7]. Ya describimos este fenómeno en el Capítulo 9 cuando hablamos del *endurecimiento por deformación*. A pesar de que la curva es decreciente para valores de deformación superiores al valor e_M, el material también se endurece en ese periodo. El decrecimiento que se observa se debe al hecho de que en los ejes se han empleado variables ingenieriles. Como veremos un poco más adelante, el problema desaparece cuando se emplean variables reales.

Según lo anterior, la zona de comportamiento plástico, a su vez, puede subdividirse en otras dos: la de **deformación plástica uniforme** y la de **deformación plástica no uniforme**, delimitadas por el valor e_M. La aparición, en la muestra sometida a ensayo, de una zona localizada donde la deformación plástica se desarrolla más intensamente, marcará la división entre ambas partes. Como veremos a continuación, a partir de entonces se produce la deformación exclusivamente en esa zona y ello lleva irremisiblemente a la formación de un **cuello** o **estrangulamiento** en el material, denominado así por la forma que presenta la muestra al disminuir su sección resistente (Figura 14.4). El esfuerzo para el cual esto comienza se denomina habitualmente **resistencia máxima a la tracción**, s_M, y la deformación a la que se produce, **deformación plástica uniforme límite**, e_M. El parámetro s_M es considerado como uno de los valores más representativos de las características mecánicas de un material, si bien no las representa correctamente cuando las cargas externas no tienen carácter uniaxial.

El motivo de la formación del cuello, al final del periodo de deformación plástica uniforme, puede entenderse del siguiente modo: ya desde el mismo comienzo de la deformación plástica (Figura 14.4a), el material presenta irregularidades geométricas asociadas a inhomogeneidades como pequeñas inclusiones, porosidad, marcas de mecanizado, etc. Estas irregularidades dan lugar a una minúscula, pero suficiente, disminución de la sección resistente y al consiguiente aumento del esfuerzo soportado en dichas zonas. Como consecuencia, la zona afectada más críticamente se deforma más y aparecerá un minúsculo estrangulamiento que, no obstante, no llegará a prosperar debido a que la mayor deformación en la zona afectada acarrea un mayor endurecimiento por deformación que se opone a que la deformación prosiga. En consecuencia, la deformación se verá forzada a proseguir en otros lugares, mediante procesos semejantes, y la irregularidad terminará desapareciendo (Figura 14.4b). Como dichos procesos ocurren en todo el material, la sección será cada vez menor, si bien la geometría de la muestra seguirá siendo regular y su volumen permanecerá constante. Esto será así siempre que el ritmo de debilitamiento que ocasiona el decrecimiento de la sección sea inferior al ritmo con el que se endurece el material.

Al acercarnos al límite de deformación uniforme, e_M, resulta cada vez más difícil que las irregularidades desaparezcan a causa de la deformación del resto de la muestra, ya que también el resto se encuentra muy endurecido por deformación. Cuando se alcanza el valor de deformación e_M, el efecto de la disminución local de la sección resistente no puede ser compensado por el endurecimiento extra del material. Esta condición se alcanza inicialmente en algún punto del material *algo menos resistente* que el resto y, a partir de entonces, será más favorable que la deformación continúe en dicha zona antes que en el resto del material. Comienza entonces la formación del cuello (Figura 14.4c) que conducirá a la degradación de la estructura microscópica del material por aparición de microporos (Figura 14.4d) y, finalmente, a la fractura de la muestra (Figura 14.4e).

Un par de aspectos no deben pasar inadvertidos. En primer lugar, el motivo por el cual, según la gráfica de la Figura 14.3b, parece ser necesario un menor esfuerzo para obtener deformaciones mayores a partir de la formación del cuello. Como se ha comentado, los materiales se endurecen a medida que son deformados hasta llegar a su rotura, por lo que el esfuerzo necesario para que la deformación aumente nunca debería disminuir. En realidad, esto es lo que ocurre

[7] Recuérdese lo que se ha dicho acerca de *endurecer* como sinónimo de *fortalecer, aumentar la resistencia*.

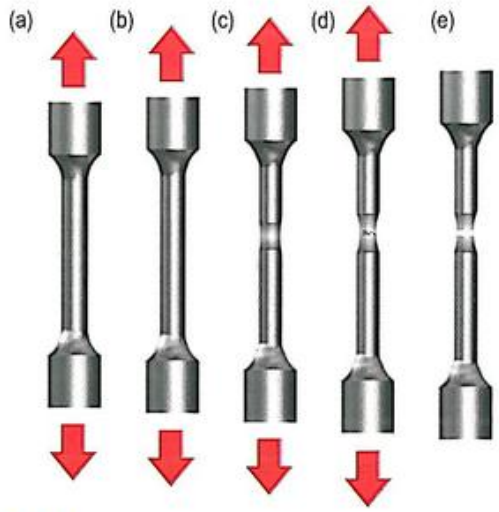


Figura 14.4. Evolución geométrica de una probeta cilíndrica (de un material metálico dúctil) sometida a un ensayo de tracción: (a) situación inicial, (b) periodo de deformación uniforme, $e < e_M$, (c) formación del cuello, (d) aparición de microporos, y (e) fractura.

y lo que se observaría en la curva de la Figura 14.3b si esta no estuviera representada con variables ingenieriles. Sin embargo, como el esfuerzo ingenieril es proporcional a la fuerza aplicada, $s = F/A_0$ con A_0 constante, si la fuerza necesaria para aumentar la deformación disminuye (y esto es lo que ocurre tras la reducción local de la sección resistente que la formación del cuello acarrea), también el esfuerzo ingenieril disminuirá. No obstante, el esfuerzo realmente aplicado ($\sigma = F/A$), que tiene en cuenta el verdadero valor de la sección, A, seguirá aumentando. Puede decirse que, con variables ingenieriles, entran en juego dos factores: uno real, el continuo endurecimiento del material debido a la deformación, y otro ficticio, el «reblandecimiento geométrico» del material asociado a la disminución de la sección resistente y al consiguiente menor esfuerzo ingenieril necesario para seguir deformando. La lucha entre estos dos efectos marca la forma de la curva: cuando el efecto del debilitamiento asociado a la disminución de la sección resistente supera al endurecimiento por deformación del material, se habrá alcanzado el punto máximo de la curva, y esta comenzará a descender.

En segundo lugar, debe tenerse en cuenta que, como se demostró en la Nota 13.2, las Expresiones (13.12a) y (13.12b), que relacionan las variables ingenieriles y reales, son válidas siempre que el volumen del material no varíe (esto es, siempre que $A_0 \cdot L_0 = A \cdot L$), por lo que dichas ecuaciones dejan de tener validez a partir de la aparición de microporos y de la formación del cuello en la muestra[8].

Conocido lo anterior, ¿cuál sería entonces el aspecto de la curva de un ensayo de tracción representada en ejes de variables reales? La respuesta puede encontrarse en la Figura 14.5.

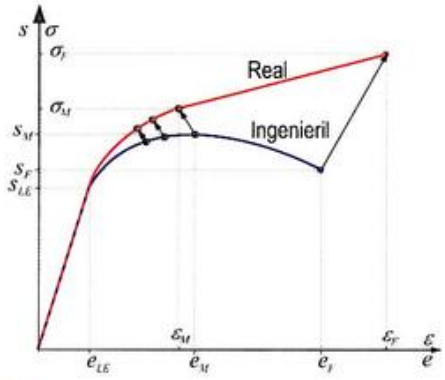


Figura 14.5. Representación esquemática de la curva de tracción de un material expresada con variables ingenieriles y reales.

Se aprecia que los puntos de la curva ingenieril pertenecientes a la deformación plástica uniforme se corresponden con mayores esfuerzos y menores deformaciones en la curva real. Esto es consecuencia de la relación entre dichas variables, dada por las Expresiones (13.12a) y (13.12b), ya que, matemáticamente, $\sigma > s$ y $\varepsilon < e$. Por otra parte, a partir de la formación del cuello estas relaciones no resultan válidas y, en principio, solo sabemos que, debido a que $A < A_0$ y al continuo endurecimiento por deformación, el esfuerzo real debe seguir siendo mayor que el ingenieril. La definición válida de la deformación a partir de ese punto debe basarse en la disminución de la sección o diámetro de la muestra en la región de estrangulamiento, esto es:

$$\varepsilon = \ln\left(A_0/A\right) = 2\ln\left(D_0/D\right) \qquad (14.2)$$

Más allá del máximo de la curva ingenieril, las elevadísimas deformaciones de la región estrangulada, arrojadas por la Expresión (14.2), exceden a las deformaciones ingenieriles, de tal modo que sus valores estarán, entonces, a la derecha de los ingenieriles, tal como se describe en la Figura 14.5.

El comportamiento dúctil mostrado en la Figura 14.3c, correspondiente a un material polimérico, coincide en algunos aspectos con el hasta ahora comentado, pero discrepa en otros. El máximo observado en la curva, con el que termina la zona elástica, marca el inicio de la deformación plástica de la probeta. La evolución subsiguiente, no obstante, es completamente diferente: tras una caída más o menos significativa hasta el valor del *límite elástico inferior* (s_{LEinf}), la curva

[8] La condición de conservación del volumen no exige que la deformación haya de ser de tipo elástico. Si este fuera el caso, la relación entre la deformación lateral y la longitudinal vendría dada por el coeficiente de Poisson, que suele tener valores próximos a 0.3 en los metales. Por el contrario, durante la deformación plástica uniforme, dicha relación suele ser próxima a 0.5.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

adopta ahora una forma aproximadamente horizontal para volver luego a remontar hasta la fractura. A diferencia de lo que ocurría con los metales, la deformación plástica asociada a cada sección es muy grande, y el endurecimiento local de la zona deformada plásticamente es tan importante que una deformación posterior de dicha zona se hace poco probable. La deformación de la probeta continúa gracias a que la zona deformada plásticamente se extiende, se estira[3], a través de la probeta, de modo que esta puede llegar a alcanzar alargamientos que multiplican varias veces su longitud inicial. La Figura 14.6 muestra la evolución detallada del estiramiento de la probeta hasta su rotura final.

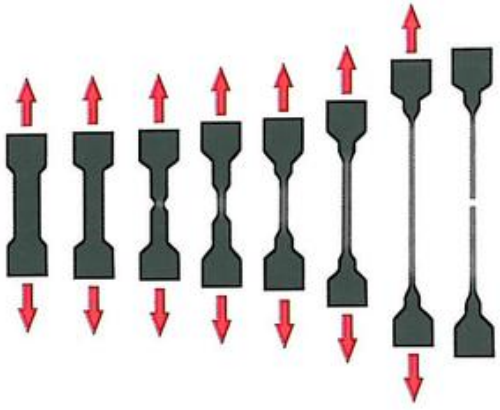


Figura 14.6. Evolución geométrica de una probeta polimérica de sección rectangular sometida a un ensayo de tracción.

El fuerte endurecimiento que va adquiriendo la zona estirada es la clave para el aprovechamiento tecnológico de este procedimiento de deformación, pues permite la fabricación de hilos o fibras de gran resistencia a tracción, como las empleadas en la industria textil.

14.2.3. Un inciso: efecto Bauschinger y envejecimiento tras la deformación

El denominado **efecto Bauschinger** consiste en una curiosa asimetría relacionada con el valor del límite elástico medido en ensayos de tracción y compresión con materiales metálicos (recuerde que en el Apartado 14.1.3, se había comentado que las curvas obtenidas en los ensayos de tracción y compresión, medidas en variables reales, deberían ser las mismas en ambos ensayos si se evitaban ciertos problemas en la configuración del ensayo). Para describir este fenómeno consideremos dos muestras iguales que han sido deformadas plásticamente tras someterlas a tracción. Tras ello, las muestras son de nuevo deformadas plásticamente, pero una lo es a tracción y la otra, a compresión. Lo sorprendente surge al comparar los límites elásticos medidos en esta segunda deformación plástica: la muestra sometida de nuevo a tracción presenta un límite elástico mayor que el de la muestra sometida a compresión. Igualmente, si las muestras fueron sometidas inicialmente a deformación plástica a compresión, en lugar de tracción, tras la segunda deformación plástica, se hubiera constatado que el límite elástico mayor sería el de la muestra sometida de nuevo a compresión. Este curioso fenómeno, que ha de tenerse presente en el procesado mecánico de aceros y de otras aleaciones, no pudo ser explicado hasta comprender los micromecanismos que lo hacen posible (como veremos en el Apartado 14.3).

Por otra parte, algunos materiales metálicos presentan una curva de esfuerzo-deformación con una peculiaridad que la distingue de la forma genérica representada en la Figura 14.3b. En estos materiales, el cambio de comportamiento elástico a plástico se produce mediante una zona de transición peculiar (Figura 14.7). Tal es el caso de los aceros de bajo contenido en elementos intersticiales como C o N (entre el 0.001 % y el 0.5 %), y también el de algunos materiales como Mo, Ti y ciertas aleaciones de aluminio.

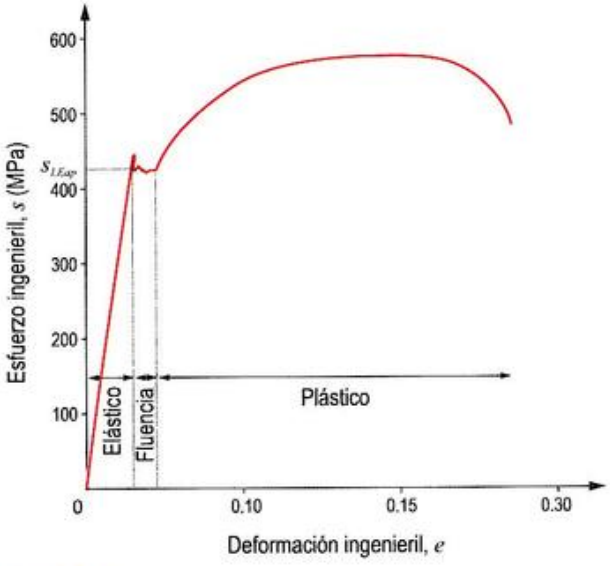


Figura 14.7. Curva de esfuerzo-deformación para un acero C45 recocido (0.45 % C) que muestra el periodo de fluencia. El parámetro s_{LEap} se denomina *límite elástico aparente* y marca el nivel de esfuerzo medio sobre el que oscila la fluencia.

Esta zona de transición (llamada *de fluencia*) se caracteriza por un elevado esfuerzo inicial, al que sigue una importante disminución del mismo. Seguidamente, la deformación continúa aumentando sin que el esfuerzo aumente significativamente, aunque con ciertas oscilaciones, hasta comenzar la zona de deformación plástica (la deformación ingenieril entonces puede haber alcanzado valores de hasta 0.05). Este

[3] Este fenómeno de *estirado* es conocido en la bibliografía inglesa como *drawing* o *cold drawing*.

© Ediciones Paraninfo

periodo en el que el material *fluye* bajo un esfuerzo relativamente constante se denomina **periodo de fluencia**. Externamente, este fenómeno se pone de manifiesto por la aparición en la superficie del material de las denominadas **bandas de Lüders** (Figura 14.8).

Figura 14.8. Bandas de Lüders en una muestra de acero C15 (0.15 % C) deformada hasta la zona de fluencia (imagen realizada por José Luis de Miguel Rosa, fotodMgrafía).

Estas bandas, que suelen iniciarse en lugares del material con alta concentración de esfuerzos, forman unos 45° respecto a la dirección de tracción[10], y son detectables, principalmente al observar superficies pulidas porque dan lugar a un defectuoso acabado superficial, observable a simple vista e inaceptable para muchas aplicaciones. Estos defectos pueden aparecer sobre todo en procesos de embutición de chapas, como los que se usan, por ejemplo, para fabricar latas, fregaderos o cárteres.

Cuando un material metálico que no presenta zona de fluencia es deformado hasta la zona plástica uniforme, al retirarse la carga quedará deformado permanentemente, produciéndose tan solo una recuperación de su deformación elástica. Si, a continuación, vuelve a aplicársele carga a ese mismo material, la deformación continuará como si el proceso de descarga no hubiese tenido lugar. El resultado no varía si, tras la descarga, la nueva carga no es instantánea, sino que media un periodo de tiempo largo, incluso de semanas. En cambio, si el material metálico que se ensaya presenta zona de fluencia, y es deformado más allá de esta hasta un punto de la zona uniforme, y luego es descargado y vuelto a cargar, la respuesta del material no será la misma si la nueva carga se realiza al poco tiempo (Figura 14.9a) o transcurrido cierto tiempo (del orden de meses, a temperatura ambiente, u horas, a temperaturas de unos 150 °C), como se ilustra en las Figura 14.9b y 14.9c. En este último caso, el fenómeno de fluencia vuelve a aparecer en el material, asociado a un ligero incremento del límite elástico; se dice entonces que ha tenido lugar un **envejecimiento tras la deformación**.

Pero, ¿a qué se debe la aparición de un periodo de fluencia? y ¿por qué este puede o no reaparecer dependiendo del tiempo que la muestra permanece descargada? Las respuestas a estas preguntas deben buscarse en aspectos microscópicos que serán analizados, junto con otras cuestiones, en el Apartado 14.3.

Podemos hacer una última reflexión acerca de las bandas de Lüders que enlaza con los materiales poliméricos. En la Figura 14.3c, puede comprobarse que en la curva de tracción típica de un material polimérico, tras la subida y bajada inicial hasta el límite elástico inferior, aparece una zona aproximadamente horizontal, que corresponde, de acuerdo a la Figura 14.6, a una gran deformación plástica que se extiende a lo largo de la probeta. Nada impide que pueda entenderse ahora esta amplia deformación como debida a la formación y extensión de una banda de Lüders, iniciada en algún punto de alta concentración de esfuerzos. No obstante, la analogía no va más allá, porque, como veremos en la descripción microscópica, los micromecanismos responsables son bien distintos en los materiales metálicos y en los poliméricos.

[10] Consideraciones que implican cálculo tensorial permiten demostrar que las bandas de Lüders no siempre forman con el eje de tracción un ángulo de unos 45°, sino que bajo ciertas condiciones, como es el caso de probetas relativamente planas, puede llegar a ser aproximadamente de 55°.

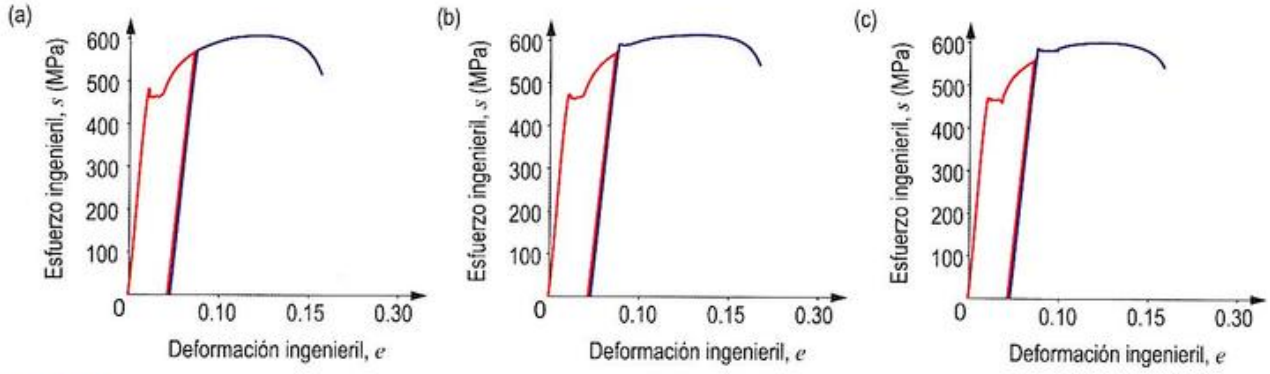


Figura 14.9. Curvas de tracción correspondientes a muestras de acero al carbono que han sido deformadas hasta la zona plástica uniforme, posteriormente descargadas, y vueltas a cargar (a) de manera inmediata, (b) tras un largo periodo de tiempo (45 días) y (c) tras un periodo de 48 h a 150 °C.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

14.2.4. La ecuación de Hollomon

Del mismo modo que la zona elástica puede describirse por la *ley de Hooke*[11], $\sigma = E \cdot \varepsilon$, la *zona de deformación plástica uniforme*, para la curva representada en ejes reales, suele aproximarse habitualmente por la ecuación:

$$\sigma = k \cdot \varepsilon^n \tag{14.3}$$

conocida como **ecuación de Hollomon**, aplicable a materiales metálicos con un comportamiento de tipo dúctil. En dicha ecuación, k se conoce como **coeficiente de resistencia** y es el esfuerzo real necesario para causar una deformación real unidad, y n es el **exponente de endurecimiento por deformación**, que, como veremos, se encuentra directamente relacionado con la resistencia del material a la formación del cuello durante el proceso de deformación plástica.

En la Tabla 14.3, se muestran reunidos los valores de k y n de algunos materiales de interés.

Aunque simple y matemáticamente muy conveniente, la ecuación de Hollomon no es la única expresión propuesta para modelar el endurecimiento plástico (vea la Nota 14.3 si desea profundizar en esta cuestión).

Si la zona plástica uniforme puede modelarse a través de la ecuación de Hollomon, la *zona plástica no uniforme* puede aproximarse, en variables reales, por una línea recta, por lo que:

$$\sigma = k' + k'' \cdot \varepsilon \tag{14.4}$$

expresión que es válida para valores de ε tales que $\varepsilon_M \leq \varepsilon < \varepsilon_F$ y en la que, como se demuestra en el Ejercicio resuelto 14.1, los valores de k' y k'' han de valer $k' = k(1-n)\varepsilon_M^n$ y $k'' = kn\varepsilon_M^{n-1}$, si se desea garantizar la continuidad y derivabilidad con la ecuación de Hollomon en el punto $\varepsilon = \varepsilon_M$.

Ejercicio resuelto 14.1

Exprese matemáticamente el esfuerzo real como función de la deformación también real de un material cuyo comportamiento plástico uniforme se describe correctamente por medio de la ecuación de Hollomon y el no uniforme puede considerarse perfectamente lineal.

[11] Fíjese que ahora la hemos expresado en notación de variables reales y no ingenieriles, como hicimos en la Expresión (13.3). ¿Es esto posible? Lo es, debido a los pequeñísimos valores que toma la deformación durante el régimen elástico, lo que se traduce en la equivalencia práctica de las magnitudes reales e ingenieriles.

Tabla 14.3. Valores típicos de k y n para algunos materiales metálicos a temperatura ambiente.

Materiales	k (MPa)	n
Aceros		
C22 (bajo en carbono) recocido	530	0.26
C45 laminado en caliente	965	0.14
34CrMo4 recocido	1015	0.17
34CrMo4 laminado en frío	1100	0.14
34CrNiMo6 recocido	640	0.15
100Cr6 recocido	1450	0.07
X10CrNi18-8 (302) inoxidable ferrítico	1300	0.30
X5CrNi18-10 (304) inoxidable austenítico	1275	0.45
X12Cr13 (410) inoxidable martensítico	960	0.10
Aleaciones de aluminio		
EN AW-1100-0 (recocida)	180	0.20
EN AW-2024-T4 (endurecida)	690	0.16
EN AW-6061-0 (recocida)	205	0.20
EN AW-6061-T6 (endurecida)	410	0.05
EN AW-7075-0 (recocida)	400	0.17
Cobre, recocido	315	0.54
Latón (cobre + cinc)		
70-30 recocido	895	0.49
85-15 laminado en frío	580	0.34
Bronce (cobre + estaño) recocido	720	0.46
Aleaciones de base cobalto	2070	0.50
Molibdeno recocido	725	0.13
Aleación de magnesio (AZ-31B recocida)	450	0.16

Volviendo a la deformación plástica uniforme, los valores de k y n de la expresión de Hollomon pueden obtenerse fácilmente a partir de los datos de un ensayo de tracción tomando logaritmos en la Expresión (14.3). Así:

$$\ln \sigma = \ln k + n \cdot \ln \varepsilon \tag{14.5}$$

Representando $\ln \sigma$ frente a $\ln \varepsilon$ para una serie de puntos extraídos del ensayo de tracción (Figura 14.10) y aproximándolos a una recta, puede obtenerse el valor de $\ln k$, como el punto de intersección con el eje de abscisas y el valor de n como la pendiente de dicha recta.

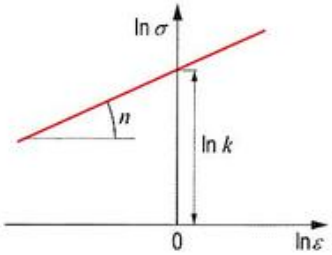


Figura 14.10. Cálculo del coeficiente de resistencia k y del exponente de endurecimiento por deformación n mediante la representación de la curva de tracción en escala logarítmica.

Debemos resolver a continuación una importante cuestión en relación a la deformación plástica de los materiales: ¿cuál es el significado físico del coeficiente n? Resultará muy instructivo pensar en sus valores extremos: el coeficiente n solo puede tomar valores comprendidos entre 0 y 1 (Figura 14.11).

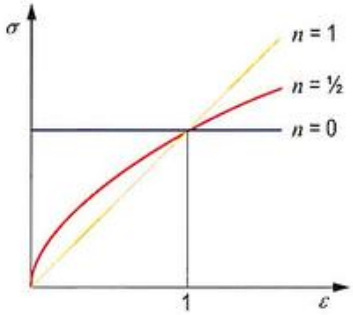


Figura 14.11. Valores extremos del coeficiente de endurecimiento por deformación y representación de la curva de tracción resultante (zona de deformación plástica uniforme).

Si $n = 1$, la ecuación de Hollomon se transforma en la ley de Hooke, por lo que se trataría de un material con comportamiento puramente elástico, que llegaría a la rotura sin que se produjera en él deformación plástica alguna. En el extremo contrario, esto es, para $n = 0$, la ecuación de Hollomon se simplifica a $\sigma = k$, lo que quiere decir que la deformación se produciría a esfuerzo constante, sin que tuviera lugar endurecimiento por deformación, lo que se conoce como *deformación plástica ideal*. En las situaciones intermedias, la deformación plástica requiere de un aumento del esfuerzo para deformar al material, por lo que el material se endurece por deformación. En función del valor de n, el material tendrá un comportamiento más parecido a uno u otro extremo (en la mayoría de los casos, el valor de n es inferior a 0.5, siendo un valor sensible a los tratamientos termomecánicos del material; generalmente, mayor para materiales recocidos y menor cuando han sido deformados en frío).

Pero el valor del coeficiente de endurecimiento por deformación encierra aún más información. Según la Figura 14.10, n puede calcularse como:

$$n = \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln \varepsilon)} = \frac{\varepsilon}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \qquad (14.6)$$

Por otra parte, se define el momento del comienzo de formación del cuello como aquel instante en el que, al igualarse los efectos de la disminución de sección y de endurecimiento por deformación, $dF = d(\sigma \cdot A) = 0$. (En la curva de un ensayo de tracción en escala ingenieril, este punto se corresponde, como no puede ser de otro modo, con el punto de la curva cuya tangente es horizontal, o sea, su máximo). Por tanto, cuando el cuello comienza a formarse:

$$dF = \sigma \cdot dA + A \cdot d\sigma = 0 \qquad (14.7)$$

de donde:

$$-\frac{dA}{A} = \frac{d\sigma}{\sigma} \qquad (14.8)$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que el volumen del material permanece constante en la zona de deformación plástica uniforme, por definición:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \qquad (14.9)$$

diferenciando, se obtiene:

$$d\varepsilon = \frac{dL}{L} = -\frac{dA}{A} \qquad (14.10)$$

insertando la Expresión (14.8) en la Expresión (14.10), se obtiene que:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma \qquad (14.11)$$

Y, combinando ahora las Expresiones (14.6) y (14.11), se obtiene, finalmente, que:

$$n = \varepsilon_M \qquad (14.12)$$

es decir, el coeficiente de endurecimiento de un material resulta ser igual a la máxima deformación real uniforme del mismo (momento en el que comienza a formarse el cuello). Esto significa que aquellos materiales con altos valores de n admitirán deformaciones mayores antes de que tenga lugar la formación del cuello, efecto altamente deseable en procesos de conformado que implican deformación severa.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ahora bien, al representar la curva de tracción en ejes reales, no resulta obvia la ubicación de ε_M, esto es, el valor de deformación al que comienza a formarse el cuello. Su determinación, no obstante, puede realizarse con ayuda de la Expresión (14.11), como se muestra en la Figura 14.12. El punto de corte de la propia curva con su derivada da la posición exacta de ε_M (la Nota 14.4 amplía este punto).

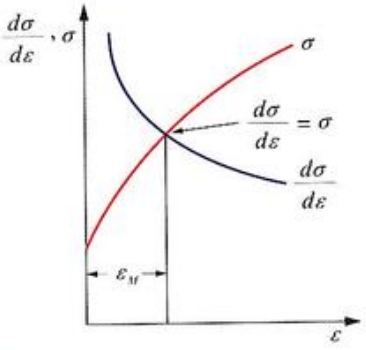


Figura 14.12. Determinación gráfica del punto de inicio del estrangulamiento, dado por la Expresión (14.11), en una curva esfuerzo-deformación expresada en variables reales.

Tras todo esto, cabe preguntarse: ¿cuáles son las condiciones idóneas para que la deformabilidad de un material sea la mayor posible, sin que llegue a formarse el cuello? Un análisis matemático demuestra (Nota 14.4) que, cuanto menor sea el límite elástico del material y mayor su ritmo de endurecimiento por deformación, mayor será el valor de n, y mayor, por tanto, su deformabilidad.

Hagamos una última reflexión. Aunque los procesos micromecánicos del endurecimiento en materiales metálicos y poliméricos nada tienen en común, lo cierto es que la ecuación de Hollomon es lo suficientemente flexible como para modelar también el comportamiento de los poliméricos, si bien los intervalos en los que han de moverse los parámetros k y n serán ahora completamente distintos.

Ejercicio resuelto 14.2

Se ha determinado que para un acero bajo en carbono, en estado de recocido, la zona plástica de la curva real de esfuerzo-deformación queda correctamente descrita por la expresión: $\sigma = 530 \cdot \varepsilon^{0,26}$ MPa. Calcule la resistencia máxima a la tracción (ingenieril) de dicha aleación.

14.2.5. Ductilidad y fragilidad

Aunque la curva esfuerzo-deformación representa una de las mejores descripciones que puede darse acerca del comportamiento mecánico de los materiales, resulta útil introducir algunas magnitudes que ayuden a compararlos entre sí. Con este fin, se han introducido los conceptos de **ductilidad** y **fragilidad**.

La *ductilidad* es la propiedad que mide la capacidad de deformación que poseen los materiales. Un material se dice *dúctil* si admite fuertes deformaciones antes de romperse, por eso pueden someterse a procesos de laminación, trefilado[12], etc., como es el caso de los metales. Por el contrario, un material *frágil* se rompe sin apenas deformación (puede considerarse frágil aquel que no supera el 5 % de deformación plástica).

La ductilidad puede cuantificarse por medio del porcentaje de alargamiento final de la muestra en un ensayo de tracción, esto es, la deformación final o deformación hasta la rotura de un material, en escala ingenieril y expresada en tanto por ciento, es decir:

$$A = 100 \cdot (L_F - L_0)/L_0 \qquad (14.13)$$

Pero también puede definirse en función de la *estricción*, o sea, de la reducción del área de la sección de la muestra, esto es:

$$RA = 100 \cdot (A_0 - A_F)/A_0 \qquad (14.14)$$

L_F se determina juntando las dos mitades separadas de la muestra ensayada a tracción. La medición de A_F no es tan directa, pero también se ha de realizar una vez la probeta ha roto. Esto se hace así para descontar la pequeña recuperación elástica que experimenta la probeta una vez cesa la fuerza de tracción tras la rotura (si este detalle se desprecia, puede decirse que $A \approx 100 \cdot e_F$).

Las dos definiciones anteriores pueden arrojar resultados distintos, aunque igualmente válidos. La diferencia entre ellas radica en que, en la medida del alargamiento, influye principalmente el alargamiento uniforme (ya que ha de medirse la muestra completa) y, por tanto, depende de la capacidad de endurecimiento por deformación del material. Por su parte, la reducción de área o estricción (medida exclusivamente por donde rompe la muestra) es una medida de la deformación necesaria para producir la fractura, y depende, principalmente, del proceso de estrangulamiento. Si bien esta última medida depende de la geometría de la muestra, como consecuencia del complicado estado tensional durante el estrangulamiento, su principal virtud radica en que resulta ser un mejor índice para detectar cambios en la calidad de los materiales, dada su mayor dependencia con respecto a la estructura interna de estos.

[12] Procesos por los que se confiere forma de lámina (incluidos perfiles con partes planas como perfiles en forma de I, T, etc.) y de alambre, respectivamente.

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 14.3

En un ensayo de tracción de una muestra metálica, la reducción de área tras la rotura ha sido del 10 %, sin evidencias de estrangulamiento.

a) Determine a qué valor de deformación real habrá roto el material.

b) Si la longitud inicial de la muestra ensayada era de 25 mm, calcule cuánto se alargó la muestra antes de romper.

Asociadas al concepto de ductilidad, se han definido dos propiedades, **resiliencia** y **tenacidad**, relacionadas con el área encerrada bajo la curva de esfuerzo-deformación. Ambas propiedades tendrán, por tanto, dimensiones de *esfuerzo × deformación*, o sea, (*fuerza / área*) × (*distancia / distancia*) o, lo que es lo mismo, (*energía / volumen*), esto es, dimensiones de *densidad de energía*.

La *resiliencia* es una medida de la capacidad de un material de absorber y liberar la energía de deformación elástica. El **módulo de resiliencia**, R, se define como el área bajo la porción elástica de la curva de esfuerzo-deformación. Su cálculo es bien sencillo, pues se corresponde con el área de un triángulo (Figura 14.13):

$$R = \tfrac{1}{2} s_{LE} \cdot e_{LE} = \tfrac{1}{2} E e_{LE}^2 = \tfrac{1}{2}\left(s_{LE}^2 / E\right) \qquad (14.15)$$

La *tenacidad* es la capacidad de los materiales de absorber energía de deformación tanto elástica como plástica, y depende de las condiciones de ensayo (por ejemplo, del ritmo de deformación) y de los defectos internos del material. Se define el **módulo de tenacidad a tracción**, T, como el área bajo la curva de esfuerzo-deformación completa (elástica + plástica) hasta la fractura, y es, por tanto, otra medida de la ductilidad del material (Figura 14.13). Los materiales metálicos son tenaces debido a su generalmente amplia zona plástica, pero pueden tener baja resiliencia. Los materiales cerámicos, por el contrario, tienen alta resiliencia (debido a su elevado valor de s_{LE}), pero baja tenacidad porque su zona plástica es muy estrecha o prácticamente inexistente.

El cálculo exacto de T no es tan sencillo como el de la resiliencia y pasa necesariamente por el uso de alguna técnica de integración numérica. No obstante, se han propuesto algunas aproximaciones matemáticas. Una de ellas, aplicable a los materiales con una gran zona plástica (dúctiles), consiste en:

$$T \approx s_{LE} \cdot e_F + \tfrac{1}{2}\left(s_M - s_{LE}\right) \cdot e_F = \tfrac{1}{2}\left(s_{LE} + s_M\right) \cdot e_F \approx s_M \cdot e_F \qquad (14.16)$$

Otra aproximación, aplicable a los materiales con una pequeña zona plástica (frágiles), supone que el tramo plástico de la curva de esfuerzo-deformación tiene forma parabólica, de donde se concluye que:

$$T \approx \tfrac{2}{3} s_M \cdot e_F \qquad (14.17)$$

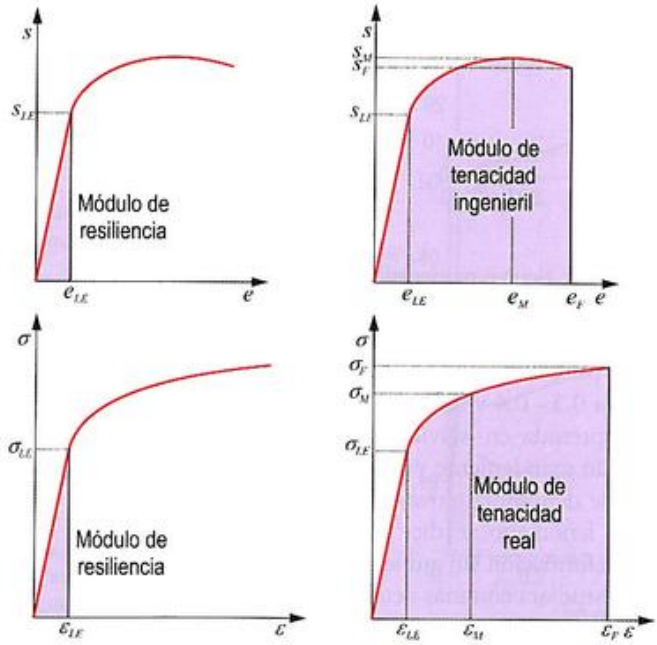


Figura 14.13. Módulos de resiliencia y tenacidad ingenieriles y reales. Dichos módulos se definen como las áreas encerradas bajo las curvas de las zonas elástica y elástica + plástica, respectivamente.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

En el Ejercicio resuelto 14.4, se aborda el cálculo teórico del módulo de tenacidad empleando variables reales.

Ejercicio resuelto 14.4

Calcule el módulo de tenacidad real de un material cuya curva real de esfuerzo-deformación viene descrita por la expresión hallada en el Ejercicio resuelto 14.1.

14.2.6. Influencia de la temperatura y de la velocidad de deformación

Ya vimos en el capítulo anterior que el módulo de Young de los materiales metálicos disminuye al aumentar la temperatura. Del mismo modo, también el límite elástico y la resistencia máxima a la tracción disminuyen al aumentar la temperatura. La ductilidad, en cambio, se comporta usualmente de modo justamente opuesto, y aumenta con el ascenso de la temperatura. De forma sintética, puede decirse que, al aumentar la temperatura, el material se vuelve menos rígido, más blando y, por lo general, más dúctil. La Figura 14.14 ilustra los efectos de la temperatura en las propiedades plásticas de un material metálico.

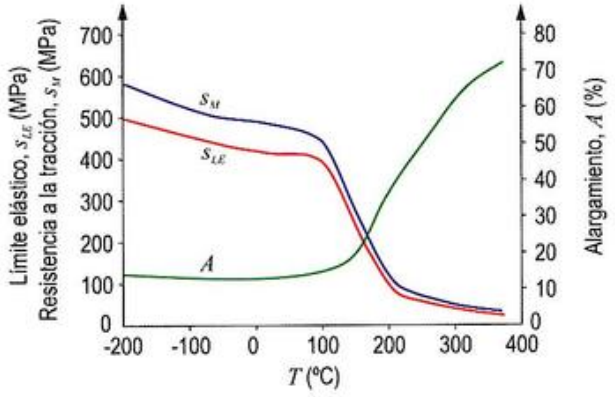


Figura 14.14. Influencia de la temperatura en algunas propiedades a tracción de una muestra de aleación de aluminio (EN AW-2014).

La influencia de la temperatura puede ser tal que, para valores de T próximos o superiores a 0.3 - 0.4 veces la temperatura de fusión del material expresada en kélvines, el comportamiento puede verse alterado grandemente y experimentar un nuevo fenómeno que se denomina *termofluencia*. Un material afectado por este fenómeno se dice que fluye, esto es, que ve aumentar su deformación sin aumento alguno del esfuerzo soportado. (Se estudiará con más detalle este fenómeno en el capítulo siguiente).

Además de la temperatura, también la velocidad de deformación a la que se somete el material puede influir significativamente sobre el comportamiento mecánico. Como se observa en la Figura 14.15, en general, el aumento de la velocidad de deformación tiene sobre la curva esfuerzo-deformación el efecto contrario que el aumento de temperatura, es decir, el material se vuelve más duro y menos dúctil[11]. Gracias a este comportamiento antagónico, el efecto *endurecedor* de la altas velocidades de deformación puede verse compensado por el efecto *reblandecedor* de las altas temperaturas de trabajo.

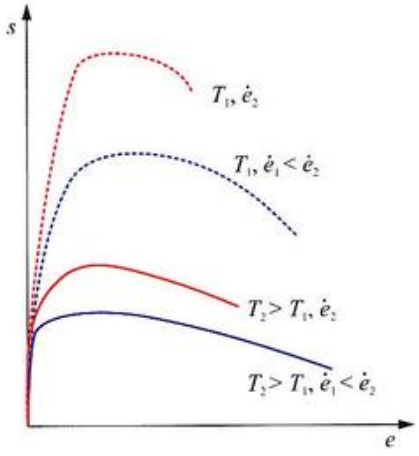


Figura 14.15. Influencia del ritmo de deformación y de la temperatura sobre las curvas esfuerzo-deformación obtenidas en ensayos de tracción de un material dúctil metálico.

Si el ritmo de deformación alcanza valores muy elevados, un material típicamente dúctil para ritmos de deformación mucho menores puede llegar a comportarse frágilmente. No obstante, el ensayo de tracción no es el más adecuado para estudiar estas condiciones. Para ensayar ritmos de deformación severos (como los causados por impactos), se ha diseñado el denominado *ensayo Charpy*, que se describirá en la Adenda del Capítulo 16. Las velocidades de deformación típicas de este ensayo están en el orden de 10^2 - 10^3 s^{-1}.

La sensibilidad ante las variables anteriores tiene cierta dependencia con el ordenamiento atómico interno. Así, por lo general, sucede que los materiales metálicos con estructura CCI son mucho más sensibles ante cambios de temperatura y de velocidad de deformación que los metales que poseen estructura CCC.

[11] Por lo que hemos estudiado, especialmente en el Capítulo 9, debería resultar fácil responder a la pregunta: ¿por qué a temperaturas más altas disminuye la resistencia del material, esto es, se ablanda? Está claro que, a medida que aumenta la temperatura, se activan más eficazmente los procesos micromecánicos de recuperación y se hace inviable mantener la estructura interna *deformada* que producía el endurecimiento. Pero ¿por qué se *endurece* el material si la velocidad de deformación aumenta? ¿Se le ocurre alguna explicación?

© Ediciones Paraninfo

Al igual que sucede con los materiales metálicos, la temperatura y velocidad de deformación influyen en las curvas obtenidas en los ensayos de tracción con materiales poliméricos. Por debajo de aproximadamente $0.75T_f$, se comportan de modo bastante frágil y admiten, a lo sumo, un pequeño estiramiento plástico. Por encima de T_f, las curvas típicas de esfuerzo-deformación para los materiales poliméricos muestran un comportamiento claramente dúctil. Del mismo modo que con los materiales metálicos, el aumento de la temperatura y/o la disminución de la velocidad de deformación acarrean un descenso de la curva de esfuerzo-deformación y un aumento de la zona plástica. Sin embargo, los materiales poliméricos exhiben una característica singular: la pendiente de la curva en la zona elástica también varía (disminuyendo) a medida que aumenta la temperatura, esto es, el módulo elástico de los materiales poliméricos disminuye significativamente con el aumento de la temperatura.

La Figura 14.16 ilustra el efecto de la temperatura y de la velocidad de deformación sobre las curvas de esfuerzo-deformación en muestras de poliestireno (PS). La primera gráfica (Figura 14.16a) muestra la influencia de la velocidad de deformación, siendo fija la temperatura. Puede comprobarse que, tal como sucedía con los materiales metálicos, las correspondientes curvas se elevan a medida que crece la velocidad de deformación, al tiempo que el material va haciéndose menos dúctil. Un efecto similar resulta de la reducción de la temperatura de ensayo, fijada la velocidad de deformación (Figura 14.16b). Si para la temperatura de -40 °C el PS es bastante rígido, muy resistente, pero extremadamente frágil; a 80 °C, el PS se comporta dúctilmente, pero resulta ser menos resistente.

14.2.7. Factores que producen endurecimiento

Son cinco los principales métodos para endurecer los materiales, pero antes de analizarlos, conviene no perder de vista que, en general, el precio a pagar por un incremento de la resistencia y dureza es una menor ductilidad del material. A continuación, describiremos brevemente en qué consiste cada uno de los métodos mencionados, pero pospondremos hasta el Apartado 14.3 el estudio de los micromecanismos que los hacen posibles.

Deformación en frío

Ya hemos mencionado reiteradamente que cuando un material es deformado *en frío*, esto es, a temperaturas por debajo de $\sim 0.4T_f$, el material se endurece, se vuelve más resistente. El parámetro n que aparece en la ecuación de Hollomon, que relaciona el esfuerzo real y la deformación real, se denominó *exponente de endurecimiento* con razón, pues representa una medida de la capacidad de un metal de endurecerse durante la deformación. Cuanto mayor es n, mayor es el endurecimiento que sufre para una determinada deformación plástica.

En la Figura 14.17, se muestra el efecto de la deformación en frío sobre las propiedades mecánicas de una muestra de acero al carbono y otra de cobre comercialmente puro. A medida que la deformación en frío aumenta, el límite elástico y la resistencia máxima a la tracción aumentan; sin embargo, la ductilidad disminuye y tiende a cero. Las muestras se romperán si prosigue la deformación en frío. Por tanto, existe una cantidad máxima de deformación en frío que pue-

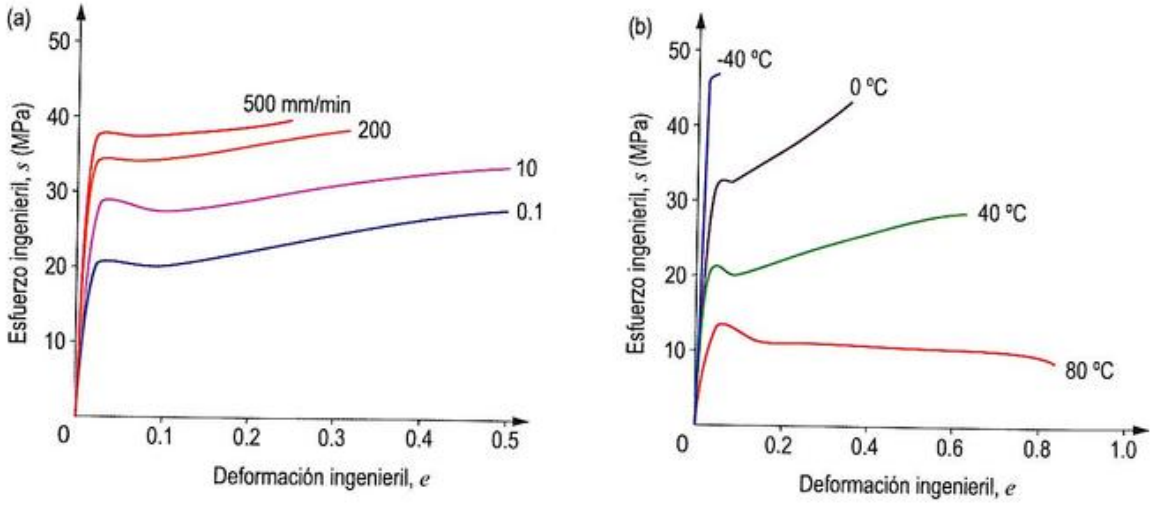


Figura 14.16. Curvas de esfuerzo-deformación para el poliestireno: (a) para diferentes velocidades de deformación y una misma temperatura, 20 °C, y (b) para diferentes temperaturas de ensayo y una misma velocidad de deformación, 10 mm/min.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

de llevarse a cabo sobre un material antes de que se vuelva demasiado frágil y se rompa.

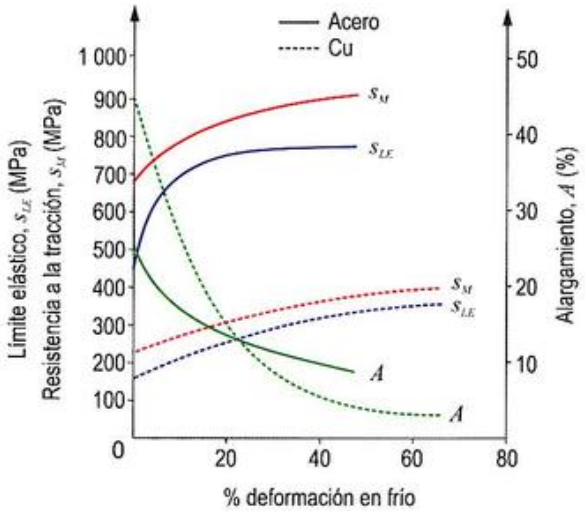


Figura 14.17. Influencia del grado de deformación en frío en el comportamiento plástico de una muestra de acero al carbono y otra de cobre comercialmente puro (99.9 %). Simplificadamente, puede decirse que tanto el límite elástico como la resistencia a la tracción aumentan con el grado de deformación en frío, en tanto que la ductilidad disminuye.

El endurecimiento por deformación puede ser extraordinariamente útil porque constituye un potente método de endurecimiento, de especial interés para aquellas aleaciones que no pueden ser endurecidas por otras vías (como, por ejemplo, mediante tratamientos térmicos). No obstante, este tipo de endurecimiento también puede resultar tecnológicamente un inconveniente. Por ejemplo, si se desea laminar una plancha metálica, el límite elástico podría llegar a aumentar tanto que fuera necesario detener el proceso y recocer el material para ablandarlo y poder proseguir con su laminación.

Reducción del tamaño de grano

El tamaño de grano (o diámetro promedio de los granos) de un metal policristalino también influye en sus propiedades mecánicas. Se ha constatado experimentalmente que un metal de grano fino (es decir, uno que en promedio tiene granos pequeños) es más duro y resistente que el mismo con granos gruesos. En muchos materiales metálicos, el límite elástico, σ_{LE}, varía con el tamaño de grano según la conocida como **ecuación de Hall-Petch**

$$\sigma_{LE} = \sigma_i + \sqrt{k/D} \qquad (14.18)$$

donde σ_i es el llamado **límite elástico intrínseco**, esto es, el que tendría el material en forma monocristalina, D es el tamaño de grano y k, una constante empírica. La Figura 14.18a muestra cómo se cumple la Expresión (14.18) para diferentes muestras de un mismo acero, tratadas térmicamente para que tengan distinto tamaño de grano. La Figura 14.18b muestra el efecto que la variación del tamaño de grano tiene sobre las curvas de tracción de un acero al carbono.

Se ha comprobado que la ecuación de Hall-Petch mantiene su validez para tamaños de grano que van desde los habituales micrométricos (~100 μm) hasta los submicrométricos (entre 0.1 y 1 μm), pero falla con tamaños de granos muy gruesos (> 500 μm) y parece fallar en el intervalo nanométrico (entre unos 20 y 40 nm), donde incluso parece cumplirse una tendencia aparentemente opuesta a la expresada por la Expresión (14.18).

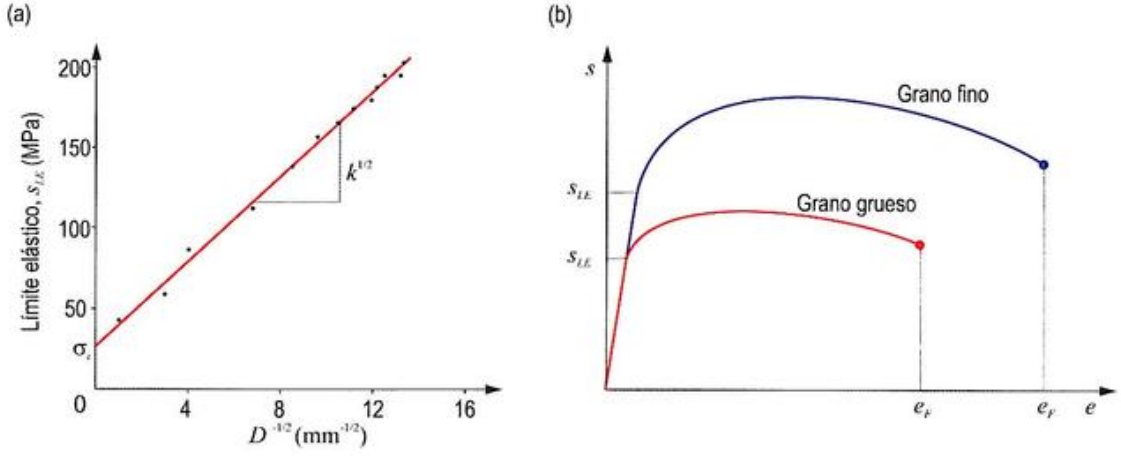


Figura 14.18. (a) Variación del límite elástico de un acero al carbono en función de su tamaño de grano de acuerdo con la función de Hall-Petch. (b) Efecto que el tamaño de grano tiene sobre la curva de tracción (la muestra con grano fino presenta mayor límite elástico, mayor endurecimiento por deformación, mayor resistencia máxima y a la rotura, y mayor alargamiento).

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 14.5

El límite elástico inferior para una muestra de acero que tiene un tamaño de grano medio de 10 μm es de 250 MPa. Si, tras un tratamiento térmico, el tamaño de grano se cuadruplica, el límite elástico inferior disminuye hasta el valor de 150 MPa. A la luz de estos datos, determine qué tamaño de grano será necesario para que el límite elástico se sitúe en los 200 MPa.

También debe mencionarse que la reducción del tamaño de grano no solo mejora la *resistencia*, sino también la *tenacidad* de muchas aleaciones.

Solución sólida

Otro método válido para endurecer materiales metálicos es obtener soluciones sólidas (sustitutivas o intersticiales). Se constata experimentalmente que los metales muy puros son casi siempre más blandos y menos resistentes que las soluciones sólidas formadas con el mismo metal base. El aumento de la concentración de los átomos de impurezas produce un aumento del límite elástico y de la *resistencia a la tracción*. Se puede constatar empíricamente que dichas magnitudes crecen parabólicamente con la concentración atómica de soluto, x, del modo siguiente:

$$\sigma_{LE} = A\sqrt{x} \qquad (14.19a)$$

$$\sigma_M = B\sqrt{x} \qquad (14.19b)$$

siendo A y B constantes dependientes de la naturaleza del disolvente y del soluto.

Por ejemplo, las aleaciones de cobre-níquel resultan más resistentes que sus dos componentes individuales debido al mecanismo de endurecimiento por solución sólida. Las propiedades mecánicas de estas aleaciones pueden relacionarse con su diagrama de equilibrio (de tipo I) tal como se muestra en la Figura 14.19. Como se aprecia allí, a medida que aumenta la cantidad de níquel añadida al cobre, la resistencia máxima a la tracción de la solución sólida obtenida va aumentando progresivamente debido al mecanismo de endurecimiento por solución sólida. El aumento es máximo cuando se ha añadido una cantidad algo inferior al 70 % (en masa) de Ni. Del mismo modo, también se comprueba, comenzando desde el otro extremo del diagrama, que el níquel puro también se ve fortalecido por la adición de cobre y alcanza un máximo al rondar la cifra del 30 % Cu. Así pues, la aleación mecánicamente más resistente debe tener una composición en torno al 30Cu-70Ni, que es conocida con el nombre comercial de *Monel*. Obviamente, este máximo de resistencia está más cerca del níquel puro en el diagrama de fases, debido a que el níquel puro es más resistente que el cobre puro. Nótese que el límite elástico exhibe un comportamiento similar, aunque su incremento es menos significativo. La ductilidad tiene un comportamiento aproximadamente inverso al de la resistencia a la tracción y del límite elástico.

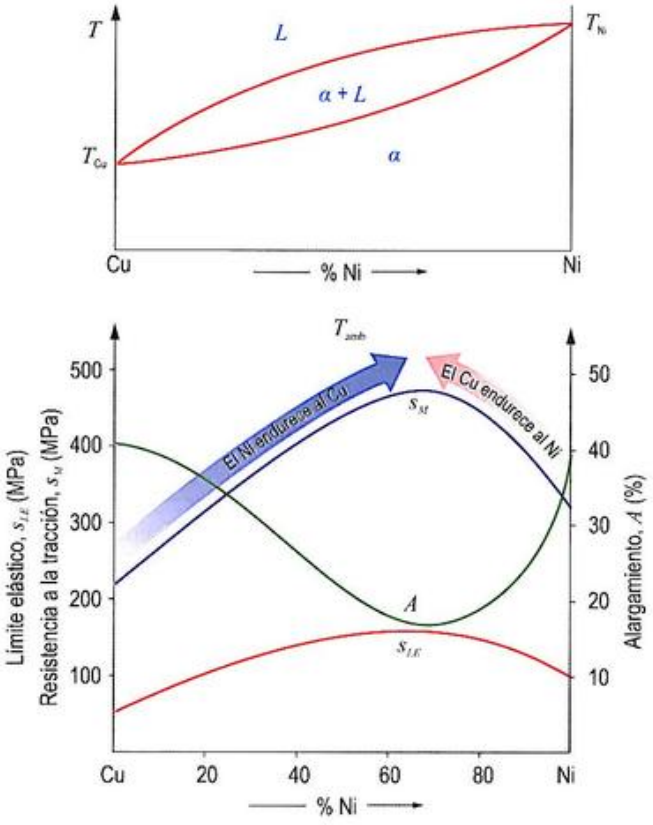


Figura 14.19. Variación con la composición de algunas de las propiedades mecánicas de las aleaciones de cobre-níquel (sistema con solubilidad total en estado sólido). Nótese cómo s_{LE} y s_M exhiben un comportamiento parabólico, tal como predicen las Expresiónes (14.19).

Además de los cuproníqueles, los latones, los bronces, los aceros inoxidables y otras muchas aleaciones mejoran sus resistencias por esta vía.

Partículas dispersas

Se ha observado, igualmente, que la existencia de partículas de una fase dura, distribuidas uniformemente por todo el material (*dispersas*), constituye un modo eficaz de incrementar la resistencia del material. Las partículas pueden haber sido diseminadas en el material fundido, previamente al proceso de solidificación, o creadas por reacción en el mismo interior del material ya sólido (*in situ*), denominándose en ambos casos *dispersoides*, o haberse formado por transformaciones causadas por pérdida de solubilidad (transformaciones de

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

precipitación), en cuyo caso se hablaría de *precipitados*[14]. También otras transformaciones (como la eutéctica o la eutectoide) podrían generar partículas o, más genéricamente, una fase dura con cualquier forma, en el seno de otra fase más blanda. Sea cual sea el caso, el endurecimiento que estas partículas consiguen es conocido genéricamente como **endurecimiento por partículas dispersas**. Por ejemplo, las denominadas aleaciones de aluminio *endurecidas por precipitación* (esto es, endurecidas por partículas dispersas de precipitados) pueden llegar a ser hasta ocho veces más resistentes que el aluminio puro. La Figura 14.20 ilustra comparativamente el efecto de endurecimiento provocado por precipitados y dispersoides frente al método de solución sólida.

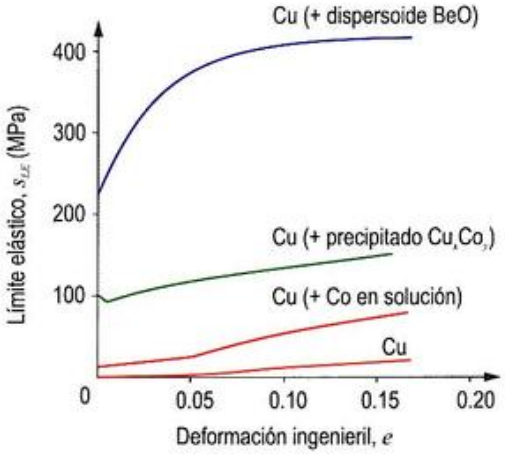


Figura 14.20. Curvas de endurecimiento que muestran la variación del límite elástico con la deformación para muestras de cobre puro (99.999 %) y distintas aleaciones de cobre.

Se trata, desde luego, de un asunto bastante complejo que depende, lógicamente, del tamaño de los precipitados o dispersoides, pero también —y de modo fundamental— de la naturaleza de dichas partículas, especialmente de la naturaleza de la interficie que estas forman con la matriz en la que se hallan diseminadas. En lo que concierne al tamaño de las partículas, empíricamente, es bien conocido que existe un tamaño que optimiza el endurecimiento del material. (Todos estos aspectos serán justificados cuando estudiemos los micromecanismos que explican este tipo de endurecimiento).

Otra modalidad de endurecimiento por partículas dispersas se consigue mediante la formación de eutécticos o eutectoides. Por lo general, cada fase de una mezcla eutéctica o eutectoide ya está endurecida por solución sólida. Pero la mezcla de ambas fases supone un endurecimiento adicional. Cuanto más pequeñas sean las colonias de eutéctico (o eutectoide) y más finas sean sus laminillas alternadas, tanto mayor será la resistencia del material.

El tamaño de las colonias, en el caso de la transformación eutéctica, puede reducirse mediante inoculación, esto es, añadiendo agentes nucleantes en la fase líquida que favorezcan el proceso de nucleación durante la transformación eutéctica. En el caso de la transformación eutectoide, la disminución de las colonias y el aumento de su número se consiguen reduciendo el tamaño inicial de los granos de la fase previa (la austenita, en el caso del eutectoide perlita en los aceros). Esto es así porque los límites de granos de la fase original favorecen la nucleación heterogénea de las colonias del microconstituyente eutectoide. Un menor tamaño de los granos de la fase original (y con ello una gran cantidad de límites de grano), puede conseguirse haciendo que esta solidifique a temperaturas por debajo de la temperatura de transformación (es decir, forzando cierto subenfriamiento).

También se controlan las propiedades por medio de las cantidades relativas de los microconstituyentes preeutéctico (o preutectoide) y eutéctico (o eutectoide). Cuanto mayor sea la proporción del microconstituyente bifásico (eutéctico o eutectoide), que es el más resistente, mayor será la resistencia de la aleación.

La Figura 14.21 muestra cómo varía la resistencia a la tracción de un sistema material regido por un diagrama de tipo III.

En el sistema hierro-carbono, a medida que aumentamos el contenido de carbono hacia la composición eutectoide de 0.77 % C, las cantidades de Fe_3C y de perlita también aumentan y, con ellas, la resistencia mecánica. Sin embargo, este aumento no puede continuar indefinidamente y, cuando el contenido de carbono es muy alto, las propiedades tienden a estabilizarse (Figura 14.22).

Los aceros hipoeutectoides contienen dos microconstituyentes: la fase preeutectoide (ferrita) y la mezcla eutectoide (perlita). La microestructura hipoeutectoide confiere buena resistencia a la aleación debido a que la perlita endurece a la ferrita, dúctil y continua.

En los aceros hipereutectoides, sin embargo, la fase preeutectoide es la cementita (Fe_3C), que se forma en los límites de granos de la austenita. La microestructura característica de este acero contiene islas de perlita rodeadas por cementita (dura y frágil). Ahora, debido a que el microconstituyente duro y frágil es continuo, el acero también es frágil.

[14] La distinción entre *precipitados* y *dispersoides* que acabamos de hacer es la habitual en la bibliografía especializada. El nombre de *dispersoide* se presta a confusión porque invita a pensar que tal término designa a cualquier partícula dispersa en el seno de la matriz, sea cual sea el método por el que se formó. Sin embargo, habitualmente, el término *dispersoide* designa una partícula insoluble en la matriz, aspecto que lo diferencia de una partícula de precipitado que sí puede redisolverse en ella. Dado que el efecto de endurecimiento que estas provocan no depende del modo en el que estas se formaron, aquí emplearemos la denominación genérica de *partículas dispersas*, en alusión a lo que otros autores denominan *partículas de segunda fase*, incluyendo bajo esta designación a cualquier tipo de partículas que se hallen distribuidas en el seno de una matriz, sea cual sea el origen de estas.

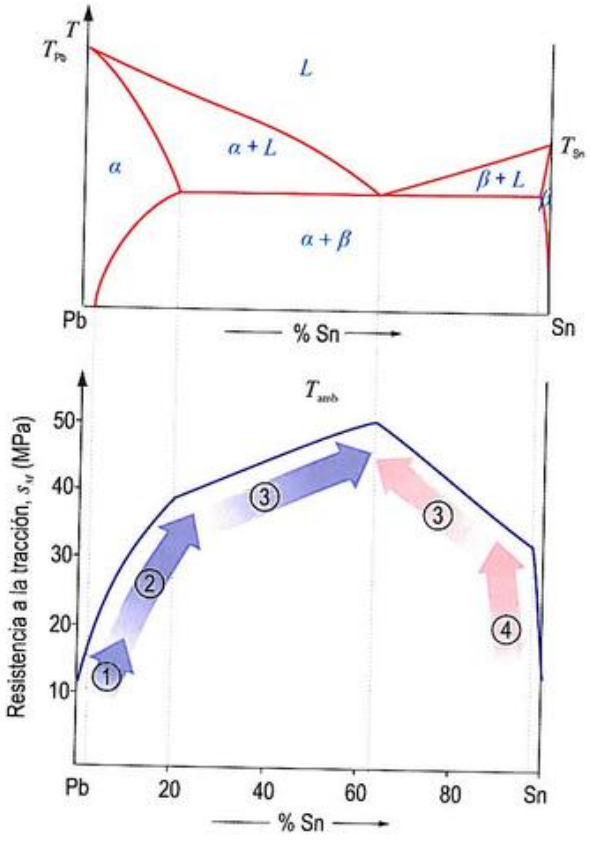


Figura 14.21. Variación de la resistencia mecánica de una aleación (Sn-Pb) regida por un diagrama de tipo (III). Clave: ① endurecimiento por solución sólida de átomos de Sn en el disolvente Pb, ② endurecimiento por partículas (precipitadas) de la fase β en la matriz α, ③ incremento debido al eutéctico y ④ endurecimiento por partículas (precipitadas) de la fase α en la matriz β.

(Afortunadamente, pueden mejorarse las propiedades de los aceros hipereutectoides por medio de tratamientos térmicos que modifiquen la desfavorable microestructura).

Por otro lado, también dijimos que la resistencia mejora reduciendo el espaciado interlaminar. Este está fuertemente condicionado por la velocidad de crecimiento del eutéctico (o eutectoide): cuanto más rápida, menor espaciado interlaminar. Esto se debe a que el aumento de la velocidad de enfriamiento durante la transformación invariante reduce la distancia a la que los átomos pueden difundirse, por lo que las laminillas producidas son más finas y están más estrechamente espaciadas. En el caso de la transformación eutectoide de los aceros, se comprueba que la denominada *perlita fina* tiene una resistencia superior a la denominada *perlita gruesa*, tal como muestra la Figura 14.22b, donde se ha incluido, además, la *perlita esferoidizada* o *globulizada*[11].

Por último, los aceros bainíticos son más duros y resistentes que los perlíticos porque tienen una estructura aún más fina, razón por la que exhiben una interesante combinación de resistencia y ductilidad. Recuerde que la bainita (Capítulo 12) es un microconstituyente esencialmente formado por una matriz ferrítica en la que se disponen partículas diminutas de carburos de hierro.

Transformación martensítica

En aquellos sistemas susceptibles de experimentar la transformación martensítica, la fase martensita no siempre es más dura que la fase estable a la que sustituye. Pero sí es un meca-

[11] Perlita cuya estructura laminar se ha redondeado, se ha esferoidizado, y que consiste en una matriz ferrítica con esferoides de cementita.

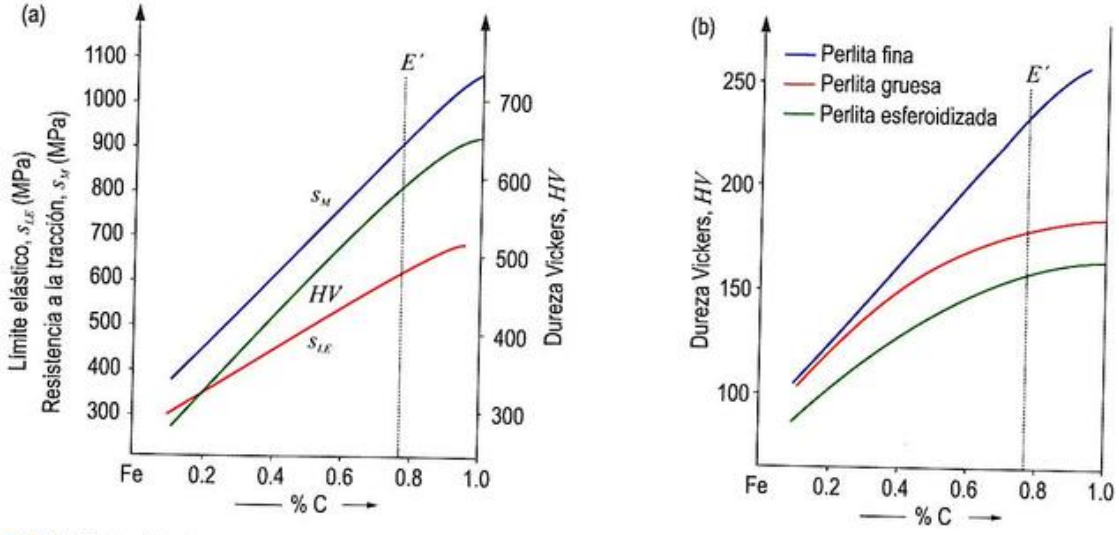


Figura 14.22. (a) Límite elástico, resistencia a la tracción y dureza (Vickers, *HV*) frente al contenido de carbono en un acero al carbono con microestructura de perlita fina. (b) Dureza (*HV*) de un acero al carbono (de distinta composición al anterior) en función del contenido de carbono y de la morfología de la perlita que contiene: fina, gruesa y esferoidizada.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universitaria

nismo de endurecimiento verdaderamente efectivo para las aleaciones férreas, porque la fase martensita de este sistema es extraordinariamente dura y frágil. Además, experimentalmente, se comprueba que la resistencia a la tracción de esta fase aumenta con su contenido de carbono, aunque no de forma lineal, como muestra la Figura 14.23. La martensita resultante del proceso de temple es muy dura y muy frágil y, por lo tanto, inservible para la mayoría de las aplicaciones; además, las tensiones internas introducidas durante el temple ejercen un efecto fragilizante. La ductilidad y la tenacidad de la martensita se incrementa y las tensiones internas se reducen mediante el tratamiento térmico conocido como *revenido*, aunque la dureza se ve mermada (Figura 14.23).

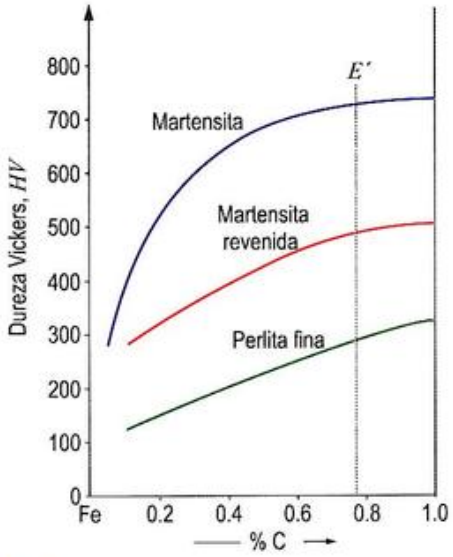


Figura 14.23. Dureza (Vickers, *HV*) en función del contenido de carbono para acero al carbono con microestructura de martensita, de martensita revenida y de perlita fina.

14.2.8. Resistencia a la tracción de materiales multifásicos

Para propósitos de diseño, el valor máximo del esfuerzo de tracción al que puede someterse un material de más de una fase, esto es, su *resistencia máxima a la tracción*, σ_M, es el más interesante. Considerando, por simplicidad, un material bifásico en el que sus dos fases (α y β) fueran ambas dúctiles, o ambas fueran frágiles, una estimación de la resistencia máxima a la tracción podría calcularse a través de una simple *ley lineal de mezclas*:

$$\sigma_M = \phi_\alpha \sigma_M^{(\alpha)} + \phi_\beta \sigma_M^{(\beta)} \tag{14.20}$$

donde ϕ_α y ϕ_β representan las respectivas fracciones volumétricas de ambas fases.

No obstante, la situación se vuelve mucho más compleja cuando, en el material bifásico, una de las fases es frágil y la otra es dúctil. Este es el caso habitual de ciertos materiales híbridos como los composites reforzados por fibras (fibrilados). En este contexto, llamaremos *matriz*, designada por *m*, a la fase más dúctil y continua del composite y *fibra*, designada por *f*, a la fase más frágil y resistente, que actúa de refuerzo. La Figura 14.24 ilustra esquemáticamente el comportamiento de esfuerzo-deformación tanto de las fases individuales constituyentes (matriz y fibra), como del material composite en su conjunto.

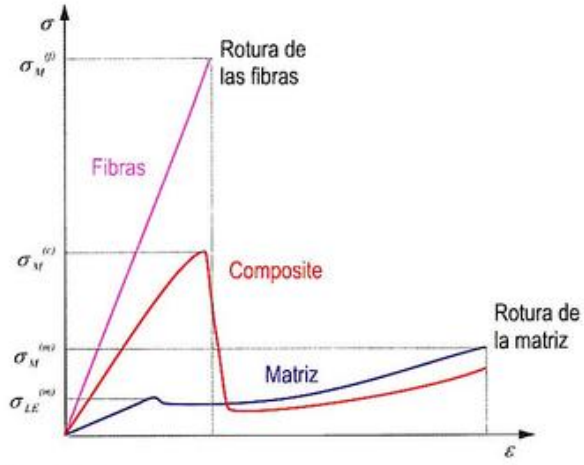


Figura 14.24. Curva de esfuerzo-deformación para un composite fibrilado (con las fibras alineadas en la dirección del esfuerzo) junto con la correspondiente a sus fases constituyentes (matriz y fibra). Nótese cómo el máximo para la resistencia a la tracción del material composite se produce cuando las fibras (la fase más frágil) están a punto de romperse.

La respuesta global es compleja porque, en el ensayo de tracción, la fase más dúctil (la matriz) se deforma tanto elástica como plásticamente, pero la fase más frágil (las fibras) solo se deforma elásticamente hasta que se rompe para el esfuerzo $\sigma_M^{(f)}$. Como en general sucede que la fase frágil (fibra) tiene una resistencia máxima a la tracción mucho más alta que el límite elástico de la fase más dúctil ($\sigma_{LE}^{(m)}$), aquella continuará deformando elásticamente mientras que la fase dúctil estará haciéndolo plásticamente. Si la carga sigue aumentando, las fibras comenzarán a romperse incapaces de soportar la carga, y entonces el esfuerzo caerá, pero progresivamente, porque algunas fibras permanecerán aún intactas. Finalmente, todas las fibras acabarán rompiendo o deslizándose dentro de la matriz, de modo que entonces será esta la única que soportará la carga hasta que el composite se fracture.

Considerando este nuevo escenario, una estimación de la resistencia a la tracción del composite puede obtenerse mediante:

$$\sigma_M = \phi_f \sigma_M^{(f)} + \phi_m \sigma_{LE}^{(m)} \tag{14.21}$$

Esta expresión refleja una simple media ponderada de la resistencia a la fractura de las fibras y el límite elástico de la matriz, como dos esfuerzos que representan las capacidades límites de aguante de carga. Una vez que las fibras rompen, la resistencia de la matriz ($\sigma_M^{(m)}$) representa el límite de la resistencia del composite.

Aunque las Expresiones (14.20) y (14.21) pueden ser buenas aproximaciones para ciertos materiales híbridos, es evidente que no pueden ser más que meras aproximaciones para nanocomposites o mezclas muy finas. No es posible describir el complejo comportamiento mecánico de estas finas mezclas con la sola consideración de las fracciones volumétricas de las distintas fases. Por ejemplo, es indudable que ninguna de esas dos expresiones es capaz de explicar la diferencia de resistencia mecánica que introduce en un sistema eutéctico/eutectoide el diferente espesor de las laminillas de la mezcla, ni tampoco el mayor o menor tamaño, ni la forma de las partículas dispersas originadas por precipitación o dispersión en el seno del sistema. Estos aspectos requieren entender los mecanismos microscópicos profundos de los que depende el comportamiento mecánico; algo que se abordará en el apartado siguiente.

14.3. Descripción microscópica del comportamiento plástico

Descrito ya el comportamiento plástico en términos macroscópicos, lo que nos interesa ahora es indagar en los mecanismos atómicos y microscópicos que lo hacen posible. En particular, debemos ser capaces de responder a tres cuestiones fundamentales: (1) ¿qué hace posible la deformación plástica? (2) ¿por qué es esta permanente?, y (3) ¿cómo actúan los diferentes métodos de endurecimiento que hemos tratado?

A estas alturas, ya deberíamos saber qué hace posible la deformación plástica de los materiales cristalinos porque ya respondimos a esa cuestión en el Capítulo 7. A diferencia de la deformación elástica, la deformación plástica no se debe al «estiramiento» de los enlaces que mantienen unidos a los átomos, sino fundamentalmente al *deslizamiento de unos planos atómicos sobre otros*. Dado que los planos trasladados no pueden volver a sus posiciones originales de forma espontánea, la deformación obtenida por esta vía es necesariamente *permanente*. Como también vimos, existe, no obstante, una forma alternativa de deformación, aunque en general menos probable, que se denomina *maclado*. Este proceso tiene lugar cuando, por la acción de un esfuerzo tangencial, una parte del cristal se inclina y se desplaza hacia posiciones simétricas sin que el resto del cristal sufra alteración alguna. La Figura 14.25 compara esquemáticamente los dos mecanismos de deformación plástica mencionados, junto con el de deformación elástica.

Resulta curioso que, en el principal mecanismo de deformación plástica, el de deslizamiento de planos, son las dislocaciones las auténticas protagonistas, porque su presencia y movimiento facilitan la deformación del material y, por el contrario, la dificultan cuando su número aumenta (porque, como se verá, entonces sus complejas interacciones dan lugar a auténticas marañas que merman o incluso anulan su movilidad).

Aunque sea menos probable, en primer lugar, comenzaremos describiendo el mecanismo de maclado. Lo hacemos así para no interrumpir la discusión de los detalles relacionados con el mecanismo de deslizamiento de planos, al que se dedicará más atención. Para este segundo mecanismo, analizaremos cómo las dislocaciones facilitan los deslizamientos de planos atómicos durante la deformación plástica, cómo interaccionan entre sí y con otros defectos del material, y cómo se multiplican por efecto de la deformación. Todo ello con el propósito de explicar las propiedades mecánicas observadas.

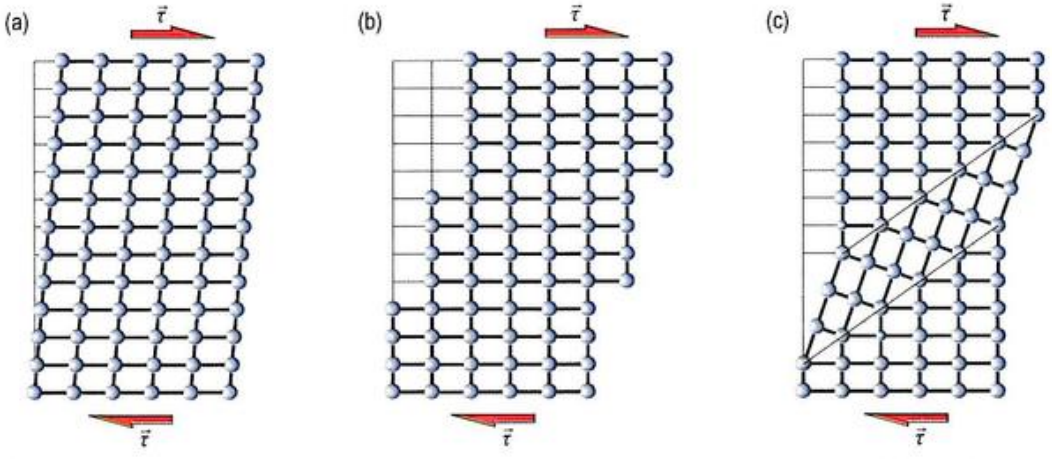


Figura 14.25. Representación esquemática bidimensional de los tres mecanismos principales de deformación de los sólidos cristalinos: (a) deformación elástica, (b) deformación plástica por deslizamiento de planos y (c) deformación plástica por maclado.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

14.3.1. Deformación por maclado

Además del deslizamiento de planos asistido por las dislocaciones, el *maclado* es el otro mecanismo que puede contribuir a la deformación plástica de los materiales. No obstante, su importancia es menor ya que, en general, suele afectar solo a una pequeña fracción del volumen del material y, por tanto, la deformación conseguida es usualmente pequeña. (Una excepción a este comportamiento son los recientemente desarrollados aceros TWIP tratados en la Nota 12.1).

Como vimos en el Capítulo 7, durante la formación de una macla, los átomos sufren un desplazamiento por cizalladura, de modo que la red se transforma en una imagen especular de sí misma. Cada átomo se desplaza una cantidad minúscula en relación con sus vecinos, pero la deformación macroscópica global puede llegar a ser mucho mayor. Sucede, además, que las regiones macladas pueden quedar reorientadas de modo que el deslizamiento de planos sea posible en ellas, por lo que la deformación total conseguida se puede ver incrementada. Dos *planos de maclado* delimitan la zona maclada (deformada)[16], como se aprecia en la Figura 14.26.

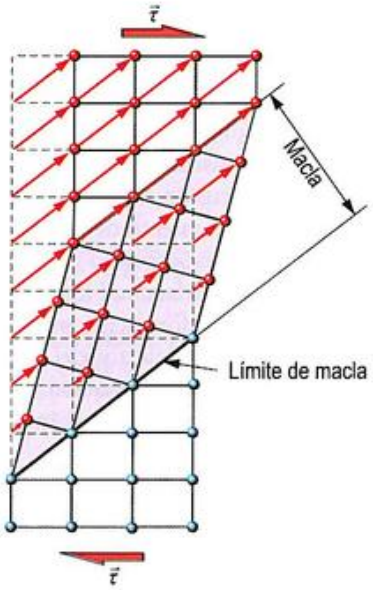


Figura 14.26. Representación esquemática de los desplazamientos atómicos durante el maclado. Las esferas azules representan átomos cuyas posiciones en la red no se han visto alteradas; las esferas rojas representan átomos que han sido desplazados de sus posiciones originales.

[16] Desde un punto de vista materialográfico, las maclas resultan fáciles de observar, aun cuando la superficie de la muestra se halle perfectamente pulida. Con el pulido, es posible eliminar los escalones que el deslizamiento de las dislocaciones deja como huella de la deformación plástica. Pero el pulido no puede eliminar una zona maclada, porque esta se manifiesta por el hecho mismo de poseer una diferente orientación cristalográfica respecto de su entorno; sencillamente, la zona maclada refleja la luz de modo distinto a como lo hace la matriz, lo que revela su existencia.

Habitualmente, los planos y direcciones de maclado en los metales CCI son $\{112\}$ y $\langle 111\rangle$, respectivamente. En los metales CCC, en cambio, son $\{111\}$ y $\langle 112\rangle$. No obstante, la deformación por maclado no se observa normalmente en los metales CCC, porque el esfuerzo requerido para activar el mecanismo de deslizamiento es mucho menor. En los metales CCI, la deformación por deslizamiento es el mecanismo habitual a elevadas temperaturas, pero a temperaturas menores, el maclado se ve favorecido. Por otro lado, debido a que los metales con estructura HC disponen de pocos sistemas de deslizamiento, suelen deformarse habitualmente por maclado, según $\{102\}$ y $\langle \bar{2}\bar{1}1\rangle$[17].

Por último, diremos que aunque en algunos materiales (como el cobre y el latón) es fácil observar maclas, estas, sin embargo, no se originan durante la deformación, sino durante el calentamiento a alta temperatura de una muestra que ha sido deformada. Para diferenciarlas de las que verdaderamente se originan durante la deformación plástica, este segundo tipo se denominan **maclas de recocido**.

14.3.2. Deformación por deslizamiento de planos

Es ahora el momento de ocuparnos de la descripción minuciosa del mecanismo de deformación por deslizamiento de planos. Comenzaremos señalando las evidencias experimentales que hicieron pensar que tal mecanismo debía de existir.

Evidencias experimentales

No es difícil encontrar evidencias empíricas de que los planos atómicos deslizan unos sobre otros como consecuencia de la deformación plástica. Por ejemplo, tras ser sometido a un ensayo de tracción, un material monocristalino muestra en su superficie unas rugosidades en forma de escalones, denominadas **bandas de deslizamiento**, cuyo aspecto sugiere que se han originado por el deslizamiento relativo de múltiples planos atómicos (Figura 14.27).

A la luz de esta observación, se podría llegar a la conclusión de que los planos de átomos que constituyen los materiales cristalinos pueden deslizar unos sobre otros como las cartas de una baraja. Dicha imagen, aun cuando parezca refrendada por las observaciones, no es del todo correcta. Tal como se demostró en la Nota 7.1, en todos los cristales, el esfuerzo necesario para producir el efecto mostrado en la Figura 14.27 es siempre mucho menor que el valor calculado teóricamente. En esa misma nota, se encontró que el esfuerzo tangencial crítico necesario para provocar el deslizamiento colectivo de

[17] Correspondientes a $\{10\bar{1}2\}$ y $\langle \bar{1}011\rangle$, respectivamente, en la notación de Miller-Bravais.

© Ediciones Paraninfo

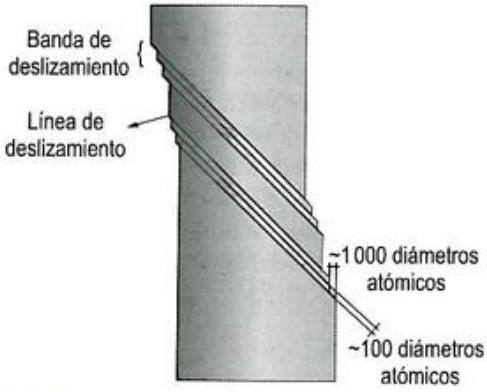


Figura 14.27. Esquema de un bloque monocristalino que ha sido sometido a tracción mostrando *líneas* y *bandas* (grupos de líneas) de deslizamiento. Para que esto pueda ser observado, la máquina de ensayo ha de disponer de mordazas con libertad de movimiento horizontal. Las líneas y bandas que se observan experimentalmente, y que se esquematizan en este dibujo, sugieren que la deformación tiene lugar mediante el deslizamiento de planos atómicos entre sí. Nótese, además, que las líneas y bandas forman aproximadamente 45° con el eje de tracción.

un plano sobre otro debería ser $\tau_c \approx G/(2\pi)$. Los esfuerzos medidos experimentalmente, sin embargo, resultan ser entre 1 000 y 10 000 veces menores. El error, como dijimos entonces, residía en suponer que los átomos de un plano se mueven todos *simultáneamente* sobre los átomos de la capa vecina. Está claro que esto nunca puede ser del todo cierto: difícilmente la fuerza que actúa sobre cada uno de los átomos será exactamente la misma; simplemente, las vibraciones térmicas de los átomos dan al traste con esta posibilidad. Estamos, pues, abocados a considerar la posibilidad de que algunos átomos han de moverse antes que otros, es decir, a considerar que el deslizamiento puede ocurrir por movimiento *consecutivo*, y no *simultáneo*, de los átomos. Las dislocaciones son una consecuencia necesaria de esta idea de movimiento consecutivo, y el deslizamiento de planos atómicos gracias a la presencia de dislocaciones es, generalmente, el mecanismo principal de deformación en los materiales cristalinos[18].

Los planos y direcciones en los que el deslizamiento tiene lugar constituyen los denominados *sistemas de deslizamiento*, que ya introdujimos en el Capítulo 3. Como se dijo entonces, dichos sistemas los forman los planos y direcciones con las fracciones de empaquetamiento superficiales y lineales más altas de la estructura cristalina considerada. Pero, de entre todos los posibles sistemas de deslizamiento de un material, ¿qué plano concreto y qué dirección específica de las distintas familias serán los que actúen con mayor probabilidad? y, además, ¿cuándo comienza dicho sistema de deslizamiento a ser operativo?

La ley de Schmid

Supongamos que un material monocristalino, que contiene un determinado plano de deslizamiento, es sometido a una fuerza de tracción F, tal como se representa en la Figura 14.28.

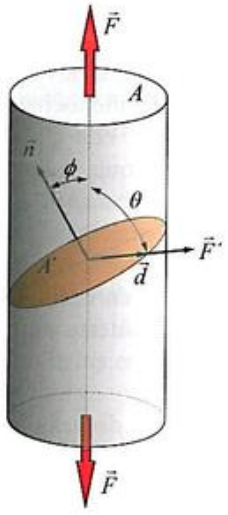


Figura 14.28. Representación esquemática de un bloque monocristalino, de sección A, que contiene un plano de deslizamiento de sección A', un vector normal $\vec{n}$, y una dirección de deslizamiento $\vec{d}$ contenida en dicho plano.

En estas circunstancias, en lo que concierne a la deformación del material, la magnitud a tener en cuenta no es el esfuerzo de tracción aplicado, $\sigma = F/A$, sino el esfuerzo de cizalladura inducido tangencialmente sobre el plano de deslizamiento, en aquella dirección de deslizamiento que más favorable resulte de entre las que pudiese contener el mencionado plano. Si el área de la sección de dicho plano es A', y la componente tangencial de la fuerza de tracción sobre el plano de deslizamiento y en la dirección de deslizamiento es F', entonces el esfuerzo inducido τ por una fuerza F vendrá dado por:

$$\tau = F'/A' \qquad (14.22)$$

Si θ representa el ángulo entre la dirección de deslizamiento ($\vec{d}$) y el eje de tracción, y ϕ, el ángulo entre la normal al plano de deslizamiento ($\vec{n}$) y la dirección de tracción[19], entonces, $F' = F\cos\theta$ y $A' = A/\cos\phi$. Sustituyendo en la Expresión (14.22), se obtiene que:

$$\tau = \sigma\cos\theta\cos\phi \qquad (14.23)$$

[18] Quizá se esté preguntando por qué las vibraciones térmicas no hacen que los átomos que constituyen la línea de una dislocación se muevan de modo independiente y no en conjunto. Lo que impide que esto suceda es la energía asociada a la propia dislocación que tiende a minimizar su longitud, manteniéndola tensionada, como una goma elástica, y contribuyendo a que se mueva, dentro de lo posible, como un todo.

[19] Téngase en cuenta que los mencionados ángulos ϕ y θ pueden sumar 90°, aunque no obligatoriamente, es decir, el eje del cilindro, la dirección $\vec{n}$ y la dirección $\vec{d}$ no tienen por qué estar contenidas en un mismo plano.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

La Expresión (14.23) es conocida como **ley de Schmid** y el producto ($\cos\theta \cos\phi$) como **factor de orientación** del cristal. La ley de Schmid permite relacionar σ y τ para un sistema de deslizamiento dado, y de ella se desprenden algunas importantes consecuencias. Para empezar, el sistema de deslizamiento que comenzará a actuar en primer lugar (Ejercicio resuelto 14.6) será aquel en el que el esfuerzo inducido sea mayor, es decir, más se aproxime al máximo esfuerzo tangencial, el cual se conseguiría con el máximo valor posible del factor de orientación, esto es, cuando se cumpla $\phi = \theta = 45°$. (Este es el motivo por el que las líneas y bandas de deslizamiento del monocristal de la Figura 14.27 forman preferentemente 45° con el eje de tracción). Otra importante consecuencia es que, si alguno de los ángulos, ϕ o θ, es igual a 90°, no podrá haber deslizamiento. En efecto, si $\phi = 90°$, el esfuerzo es paralelo al plano de deslizamiento y, si $\theta = 90°$, entonces, el esfuerzo es perpendicular a la dirección de deslizamiento y, en cualquiera de los casos, sea cual sea la magnitud del esfuerzo aplicado, este no podrá provocar movimiento relativo entre ambas mitades del monocristal. Por tanto, siempre se cumplirá que, sea cual sea la orientación del sistema de deslizamiento relativa al eje de tracción, $0 \leq \tau \leq \frac{1}{2}\sigma$.

Ejercicio resuelto 14.6

Suponga un bloque monocristalino al que se aplica un esfuerzo axial en la dirección [*uvw*]. Si este cristal presenta estructura CCC o CCI, para deducir cuál será el sistema de deslizamiento actuante, puede aplicarse cierta *regla*, según la cual, ignorando los signos, deben identificarse los índices mayor (H), intermedio (I) y menor (L) de la dirección [*uvw*] y, a partir de ellos:

a) Si la estructura es CCC, la dirección de deslizamiento es la dirección de la familia con mayor concentración atómica lineal de dicha estructura (del tipo ⟨110⟩), donde se pone el 0 en la posición del índice intermedio y se preservan los signos de los otros dos índices.

b) Si la estructura es CCC, el plano de deslizamiento es el plano de la familia con mayor concentración atómica superficial de dicha estructura (del tipo {111}), donde se preservan los signos de los índices H e I, y se cambia el del índice L.

c) Si el material presenta estructura CCI, deben intercambiarse las dos reglas anteriores para identificar las direcciones y planos (en este caso, los planos son del tipo {111} y las direcciones, ⟨110⟩).

Aplique la regla anterior a la determinación del sistema de deslizamiento de una estructura CCC sometida a tracción en la dirección [214].

Para provocar un deslizamiento (deformación plástica) sobre un plano definido es necesario incrementar el esfuerzo de tracción σ hasta que el esfuerzo tangencial inducido en ese plano supere un determinado valor crítico[20], τ_c, y vencer así cierta «resistencia interna». Como demuestra la Tabla 14.4, el valor de este **esfuerzo tangencial crítico** es fuertemente dependiente de la estructura cristalina del material, pero no solo de ello, sino también de su pureza; variaciones en el segundo decimal de la composición pueden hacer que los valores mostrados en la tabla se dupliquen.

Tabla 14.4. Esfuerzos tangenciales críticos a temperatura ambiente de algunos materiales cristalinos de alta pureza (en general, mayor al 99.99 %).

Material	Estructura cristalina	τ_c (MPa)
Ag	CCC	0.43
Al	CCC	1.02
Au	CCC	0.91
Cd	HC	0.57
Cu	CCC	0.65
Fe	CCI	27.5
Mg	HC	0.60
Zn	HC	0.18
Al_2O_3	Hexagonal	1.23
MgO	Tipo NaCl	2.5

Sustituyendo el valor del esfuerzo tangencial crítico en la ley de Schmid, se obtiene, a su vez, el valor del esfuerzo de tracción crítico que hace posible el inicio de la deformación:

$$\sigma_c = \frac{\tau_c}{\cos\theta \cos\phi} \qquad (14.24)$$

Pero ya sabemos qué representa este valor σ_c; puesto que este valor indica el esfuerzo que da paso a la deformación plástica, σ_c es precisamente el *límite elástico* del material, esto es, σ_{LE}.

Una aplicación inmediata de la Expresión (14.24) puede verse en el Ejercicio resuelto 14.7, referido a un material monocristalino.

[20] Conocida en inglés como *critical resolved shear stress*, τ_{CRSS}, que podría traducirse como *esfuerzo tangencial resultante crítico*, expresión que aquí se abrevia en *esfuerzo tangencial crítico*.

Ejercicio resuelto 14.7

Un monocristal cilíndrico de 1 cm de diámetro tiene su eje formando 30° con respecto a la normal al plano de deslizamiento. La dirección de deslizamiento forma 75° con el eje del cilindro. Si el esfuerzo que se requiere para producir la cizalladura en el plano de deslizamiento es de 10^6 N/m², calcule la fuerza que debe aplicarse al eje del cilindro a fin de producir una deformación permanente.

Puede estimarse el valor de σ_{LE} asumiendo que $(\cos\theta\cos\phi)$ toma el valor más alto posible $\left(\frac{1}{2}\right)$ y que el valor del esfuerzo teórico para que haya deslizamiento es $\tau_c \approx G/(2\pi)$, entonces:

$$\sigma_{LE} \approx 2\tau_c \approx \frac{G}{\pi} = \frac{E}{2\pi(1+\upsilon)} \qquad (14.25)$$

Considerando un valor típico para $\upsilon \approx 0.3$, se llega a que $\sigma_{LE} \approx E/8$, por lo que se recupera así la estimación dada por la Expresión (13.33a), en el capítulo anterior. Pero, como ya se dijo entonces, los valores de σ_{LE} experimentales son bastante menores (incluso 10^4 veces menores). Ello se debe a que la presencia de una dislocación sobre el plano de deslizamiento reduce considerablemente el esfuerzo a realizar para conseguir el deslizamiento (esto es, $\tau_c \ll G/(2\pi)$). Puede demostrarse (Ejercicio resuelto 14.8) que, por efecto de un esfuerzo tangencial, τ, aplicado al cristal, una dislocación siente una fuerza de arrastre, f, que, expresada por unidad de longitud, se calcula como $f = \tau b$, siendo b el módulo de su vector de Burgers; a medida que la dislocación es arrastrada, el cristal se deforma.

Ejercicio resuelto 14.8

Calcule la fuerza que actúa sobre una dislocación al deformar un cristal mediante la aplicación de un esfuerzo tangencial externo τ.

Deformabilidad y estructura cristalina

Cuanto mayor es el número de sistemas de deslizamiento de una estructura cristalina, más fácil resultará su deformación plástica. Esta facilidad debe entenderse como la probabilidad de que uno de los sistemas de deslizamiento se encuentre orientado favorablemente, es decir, que su factor de orientación sea lo más próximo posible a 0.5. Evidentemente, a mayor número de sistemas, mayor probabilidad de que esto ocurra. Como se vio en el Capítulo 3, los cristales metálicos con estructura cúbica poseen doce sistemas de deslizamiento. En los cristales CCC existen cuatro planos diferentes {111} con tres direcciones ⟨110⟩ independientes en cada plano. En los cristales CCI existen seis tipos de planos {110} y dos direcciones ⟨111⟩ por cada plano. Los metales con estructura hexagonal tienen solo tres sistemas de deslizamiento: un plano {001} con tres direcciones ⟨100⟩[21]. El reducido número de sistemas de deslizamiento de las estructuras hexagonales es la causa de que posean menor deformabilidad (menor ductilidad) que los metales con estructura cúbica. Además, aunque los cristales CCI y CCC poseen el mismo número de sistemas de deslizamiento, la deformabilidad es mayor en los CCC debido a que la fracción de empaquetamiento superficial de los planos más densos en la CCI, los {110}, es menor que la de los planos {111} de la CCC. (A este respecto, ya dijimos entonces que los doce sistemas de la CCC eran de «mayor calidad» que los de la CCI).

Al igual que en los monocristales metálicos, en los monocristales cerámicos, la deformación plástica (si la hubiera) también sería debida al movimiento de las dislocaciones. Precisamente, una de las razones de la dureza y fragilidad característica de estos materiales es la dificultad del mecanismo de deslizamiento (o sea, del movimiento de las dislocaciones) por la ausencia de sistemas de deslizamiento o por su número muy limitado.

En los cristales cerámicos con enlace predominantemente iónico, existen muy pocos sistemas de deslizamiento activos a lo largo de los cuales puedan moverse las dislocaciones. Ello se debe a la carga eléctrica que poseen los iones constituyentes. En el deslizamiento a lo largo de la mayoría de las direcciones, iones de igual signo quedarían enfrentados a distancias muy próximas, por lo que se generaría una fuerte repulsión electrostática que haría poco probable que prosperase el deslizamiento. Si, pese a ello, el esfuerzo aplicado es lo suficientemente intenso como para que tal deslizamiento se llevara a cabo, ello conduciría, casi con toda certeza, a la rotura como consecuencia del enfrentamiento de cargas de igual signo (el plano de deslizamiento sería, entonces, un plano de *clivaje*). Esta es la razón por la que la deformación plástica en los cerámicos iónicos está tan restringida que es casi indetectable a temperatura ambiente. (Los cristales metálicos también están constituidos por iones, pero el apantallamiento eléctrico que introduce el gas electrónico de enlace no solo garantiza la integridad del sólido durante el deslizamiento, sino que, además, permite que puedan operar muchos más sistemas de deslizamiento).

Por otro lado, en los cristales cerámicos con enlace altamente covalente, el deslizamiento también es difícil y estos son frágiles. Ello se debe a que los enlaces covalentes son direccionales y relativamente fuertes, lo que restringe significativamente la probabilidad de que los posibles sistemas lleguen a operar, y aumenta la «resistencia interna» que se ha de vencer para mover las dislocaciones.

[21] La notación correspondiente en índices de Miller Bravais resulta: planos {0001} y direcciones $\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle$.

© Ediciones Paraninfo

La Tabla 14.5 reúne los principales sistemas de deslizamiento de las estructuras cristalinas metálicas y algunas cerámicas.

Tabla 14.5. Sistemas de deslizamiento en algunas estructuras típicas de cristales metálicos y cerámicos.

Estructura cristalina	Sistema de deslizamiento		
	Planos	Direcciones	Número
CCI	{110}	⟨111⟩	{6} × ⟨2⟩ = 12
CCC	{111}	⟨110⟩	{4} × ⟨3⟩ = 12
HC	{001} {0001}	⟨100⟩ ⟨11$\bar{2}$0⟩	{1} × ⟨3⟩ = 3
NaCl	{110}	⟨110⟩	{6} × ⟨1⟩ = 6
C (diamante)	{111}	⟨110⟩	{4} × ⟨3⟩ = 12

Deformación de materiales policristalinos

En un material policristalino, los numerosos granos que lo constituyen tienen distintas orientaciones cristalográficas (Figura 14.29). De este modo, cuando un material policristalino es sometido a tracción, solo algunos de sus muchos granos tendrán sus planos de deslizamiento orientados favorablemente con respecto al eje de tracción (esto es, formando ángulos próximos a 45° con él). El deslizamiento se iniciará preferentemente en aquellos granos que posean sistemas de deslizamiento con factores de orientación próximos a 0.5 (Figura 14.29), pues será en ellos donde, con un menor esfuerzo aplicado, se supere el valor crítico para la deformación. Progresivamente, a medida que vaya incrementándose el esfuerzo externamente aplicado, irán activándose otros sistemas peor orientados (lógicamente, los primeros sistemas podrían dejar de actuar porque, por ejemplo, su orientación se volviera desfavorable con la deformación). Esta deformación progresiva explica por qué en las curvas de esfuerzo-deformación de los materiales policristalinos no existe un punto exacto de transición entre la región elástica y la plástica, esto es, un claro y perfectamente delimitado límite elástico.

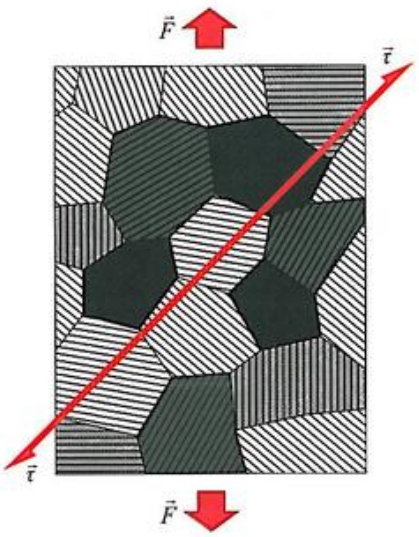


Figura 14.29. Progresión en la deformación plástica de un material policristalino. El deslizamiento comenzará por aquellos granos que posean planos de deslizamiento casi paralelos a $\vec{\tau}$, en tonos más oscuros. A continuación, el deslizamiento se extenderá a granos no tan favorablemente orientados, los tonos claros, y continuará con los siguientes granos menos favorablemente orientados, representados en tonos blanquecinos.

El proceso es, en realidad, algo más complejo, pues aun cuando un grano esté favorablemente orientado, su deformación no podrá iniciarse si no es con la deformación simultánea (en otras direcciones) de los granos contiguos. De otro modo, el grano deformado no encontraría acomodo y se producirían resquicios entre grano y grano. (Para la deformación de un grano, resulta necesario activar simultáneamente un promedio de cinco sistemas de deslizamiento). En consecuencia, para que haya deformación macroscópica, debe activarse el deslizamiento en un conjunto de granos vecinos que no tienen todos sus sistemas de deslizamiento favorablemente orientados, lo que exige aplicar esfuerzos mayores que el requerido para deformar un monocristal correctamente orientado.

Debido a la aleatoriedad de la orientación cristalográfica de sus cristales constituyentes, en los materiales policristalinos será necesario hablar de un **factor de orientación promedio**. Un cálculo laborioso y complejo, realizado por Taylor, conduce a que dicho factor promedio para las estructuras cristalinas cúbicas toma un valor aproximado de ⅓. De modo que, si $\overline{(\cos\theta \cdot \cos\phi)} \approx \frac{1}{3}$, entonces, por la ley de Schmid:

$$\bar{\sigma}_c \approx \frac{\tau_c}{\frac{1}{3}} = 3\,\tau_c \qquad (14.26)$$

siendo τ_c el esfuerzo tangencial crítico de un monocristal.

Así pues, si identificamos τ_c con el esfuerzo tangencial que causa el comienzo de la deformación plástica en un monocristal, el límite elástico medido en el ensayo de tracción de una muestra policristalina del mismo material, σ_{LE}, sería aproximadamente tres veces mayor, es decir:

$$\sigma_{LE} \approx 3\,\tau_c \qquad (14.27)$$

Como veremos más adelante, la presencia de límites de grano dificultará el movimiento de las dislocaciones por el interior del material, dando como resultado una todavía mayor resistencia al flujo plástico que la calculada anteriormente.

© Ediciones Paraninfo

14.3.3. Comportamiento de las dislocaciones

Dado que las dislocaciones son las protagonistas del mecanismo de deslizamiento de planos, conviene estudiar cómo se comportan individualmente, cómo interaccionan entre sí y con otros «objetos», y cómo pueden multiplicarse.

Disociación y retracción

En el Capítulo 7, se mostró que toda dislocación lleva asociada una energía elástica por unidad de longitud, E_d, que puede expresarse como $E_d \propto Gb^2$ (Nota 7.2). El hecho de que la energía sea proporcional al cuadrado del módulo del vector de Burgers, esto es, proporcional a b^2, quiere decir que es energéticamente ventajoso para una dislocación con un valor grande de b disociarse en varias dislocaciones —denominadas *parciales*—, con un valor de b tan pequeño como sea posible, de modo que $b^2 > b_1^2 + b_2^2 + \ldots$ Esto se traduce en que el módulo del vector de Burgers de las dislocaciones parciales generadas será, en muchos casos, igual en magnitud al espaciado atómico de la red cristalina, a, aunque, en algunas estructuras, puede ser menor que a.

Por otro lado, cuanto más corta sea la dislocación, menor será la energía que comporta, por tanto, las dislocaciones pueden concebirse como cintas elásticas que tienden a ser tan rectilíneas como sea posible, y a contraerse y desaparecer si forman lazos cerrados (*retracción*). Solo bajo la acción de fuerzas se mantendrán curvadas.

Interacción mutua

La tendencia de las dislocaciones a disociarse y a minimizar el valor de b equivale, en términos mecánicos, a que debe existir una *fuerza de repulsión* entre dislocaciones del mismo signo que estén en el mismo plano de deslizamiento, y una *fuerza de atracción* entre las de signo opuesto. De no ser así, las dislocaciones tenderían a agruparse para alcanzar los mayores vectores de Burgers posibles, que es justamente lo contrario a lo constatado experimentalmente. Puede demostrarse, incluso, que esta fuerza varía con el inverso de la distancia d que separa las dislocaciones, de acuerdo con la expresión:

$$f_{d-d} = \frac{G\,\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2}{2\pi(1-\upsilon)d} \qquad (14.28)$$

donde $\vec{b}_1$ y $\vec{b}_2$ son los vectores de Burgers de ambas dislocaciones.

La casuística acerca de cómo las dislocaciones interaccionan entre sí es muy grande, y comprende la interacción entre dislocaciones del mismo tipo o de distinto tipo, así como entre dislocaciones que se deslizan en el mismo plano, en planos paralelos, o que se cruzan en su movimiento. El estudio detallado de todos los casos posibles carece de sentido en este texto, de modo que veremos tan solo algunos casos sencillos a modo de ejemplo (Tabla 14.6).

Como se desprende de los ejemplos de la Tabla 14.6, en algunos casos, la interacción entre dislocaciones puede hacer que estas desaparezcan (*se aniquilen*), disminuyendo su número; pero en la mayoría de las situaciones existirán fuerzas entre ellas que dificultarán o impedirán su movimiento, o darán lugar a la formación de discontinuidades en la línea de la dislocación (como el **escalón** o **codo** formado en el último de los ejemplos) que igualmente dificultan su movimiento.

La reducción de movilidad que introduce la presencia de un *codo* de dislocación está relacionada con la altura o longitud del mismo. Si esta altura es solo una distancia interatómica, la reducción de la movilidad puede ser importante y el movimiento del escalón requerirá la energía suficiente para generar vacantes que vayan intercambiando su posición con el propio escalón. Por otra parte, interacciones consecutivas pueden dar lugar a un escalón con una altura de varios vectores de Burgers. En este caso, la separación entre las dos ramas de la dislocación a ambos lados del escalón es lo suficientemente grande como para que no interaccionen significativamente, pudiendo continuar sus movimientos, aun cuando el escalón permanezca inmóvil, aunque para ello deban curvarse.

En general, el impedimento al movimiento debido a la intersección de dislocaciones puede vencerse ejerciendo fuerzas no muy intensas. Por ello, no es necesario alcanzar temperaturas muy altas para que las fluctuaciones térmicas correspondientes logren anular dichas trabas. No obstante, como veremos, ciertos obstáculos pueden causar la completa inmovilización de las dislocaciones.

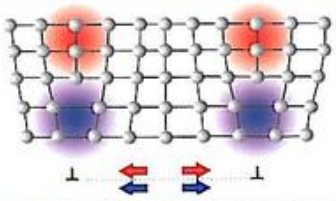
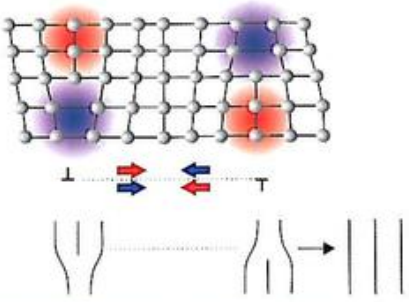
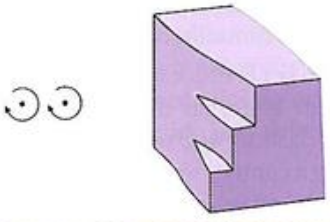
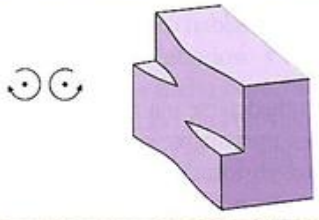
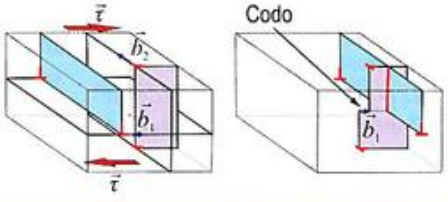
La división de una dislocación en dos parciales puede conllevar la formación de un defecto de apilamiento (Figura 14.30) cuando el movimiento de la dislocación no completa el recorrido marcado por las dos parciales, sino que se frena tras uno de ellos. El defecto de apilamiento hará que otras dislocaciones que avancen por el material encuentren mayor dificultad para hacerlo.

Pero todavía más importante puede ser el hecho de que la interacción entre dos dislocaciones disociadas en dos parciales dé lugar a la formación de una nueva dislocación que no esté en una dirección de deslizamiento adecuada. Esta dislocación de baja movilidad actuará como una barrera al movimiento de otras dislocaciones, hasta que se alcance el esfuerzo suficiente para sobrepasarla. Este tipo de dislocación es denominada **dislocación inmóvil** y un conjunto de ellas puede dar lugar a la formación de lo que se denomina una **maraña de dislocaciones**.

Una dislocación puede ver impedido su movimiento por otra razón: por el encontronazo con un obstáculo «infranqueable» (como, por ejemplo, un límite de grano o una

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tabla 14.6. Algunos ejemplos de interacción entre dislocaciones de distintos tipos. Los círculos rojos y azules representan las zonas sometidas a compresión y a tracción, respectivamente, que origina toda dislocación de cuña.

	Tipo	Signo	Esquema	Resultado
Dislocaciones en el mismo plano o planos paralelos	Cuña	Igual		Repulsión
		Opuesto		Atracción y aniquilación
	Tornillo	Igual		Repulsión
		Opuesto		Atracción y aniquilación
Dislocaciones que se cruzan	Cuña	-		Formación de codos

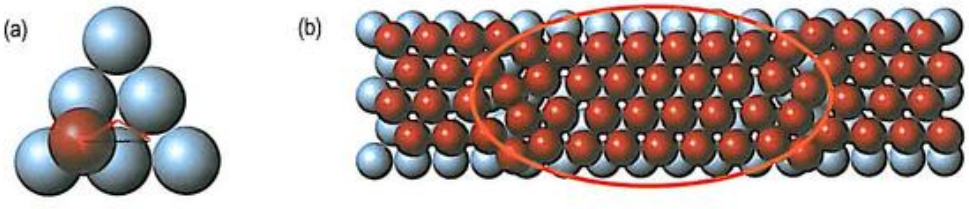


Figura 14.30. (a) Camino seguido (en rojo) por una dislocación en un cristal CCC para completar el movimiento total (en negro) de la misma. (b) Cuando el camino a seguir por las dos dislocaciones parciales no se completa, ciertos átomos quedan desubicados de su posición esperada y se forma un defecto de apilamiento en la zona en que la dislocación parcial no ha completado su movimiento.

© Ediciones Paraninfo

partícula de precipitado) situado sobre el plano de deslizamiento de la dislocación. Dicho obstáculo frenará a todas las dislocaciones que se deslicen por el mismo plano, que irán *acumulándose*[22] una tras otra (Figura 14.31).

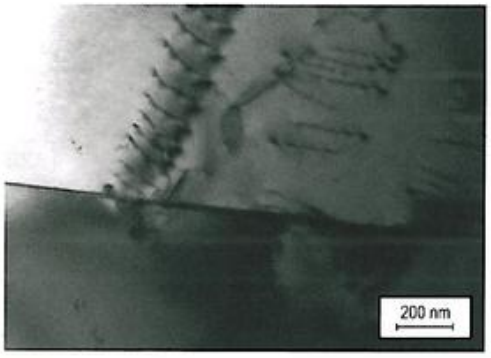


Figura 14.31. Micrografía TEM de una aleación de níquel-molibdeno B-2 deformada en frío, en la que se aprecia una elevada concentración de dislocaciones en el entorno de un límite de grano. El fenómeno recibe el nombre de *acumulación de dislocaciones* (imagen cortesía de la Dra. Vanda Godinho, ICMSE-CSIC).

Las dislocaciones así acumuladas se ven afectadas tanto por el esfuerzo externo actuante como por la segura interacción con otras dislocaciones. Como la acumulación de N dislocaciones sobre un mismo plano actúa como una «superdislocación» con vector de Burgers Nb, lógicamente, la energía elástica asociada y la distorsión originada resultan bastante mayores, por lo que la interacción con otras dislocaciones será mucho más intensa. Esto hace que, cuando son muchas las dislocaciones acumuladas, a la cabeza del grupo puede alcanzarse el esfuerzo tangencial necesario para atravesar la barrera, activar fuentes de dislocaciones al otro lado, o incluso alcanzar el esfuerzo crítico del cristal, lo que podría dar origen a una grieta en la propia barrera.

Por el contrario, puesto que dislocaciones del mismo signo situadas sobre un mismo plano se repelen entre sí, existirá un esfuerzo de retroceso si las dislocaciones en la cabeza del apilamiento se ven detenidas por un obstáculo, ya sean partículas de precipitados microscópicos, átomos extraños, límites de grano, etc. Es como si, en su aproximación al obstáculo, las dislocaciones fueran «repelidas» por él.

Multiplicación de dislocaciones

En el Capítulo 7, dijimos que durante la deformación en frío de un material, las dislocaciones que este contenía veían multiplicado su número. ¿En qué nos basábamos para hacer, con tanta rotundidad, tal afirmación? Un sencillo y simplificado cálculo bastará para convencerse de la necesidad de la multiplicación. Algunos materiales cristalinos metálicos pueden ver doblada su longitud inicial durante un ensayo de tracción. Si se tuviera una muestra de 1 cm de longitud y una sección cuadrada de 1 mm de lado, y cada dislocación pudiera producir una deformación del orden del módulo del vector de Burgers, $b \approx 2.5 \cdot 10^{-10}$ m, el número de dislocaciones necesarias para producir un alargamiento de 1 cm debería ser del orden de $4 \cdot 10^7$. Como el área inicial de uno de los laterales de la muestra es igual a 1 cm × 1 mm = 10^{-5} m^2, se necesitará una densidad de al menos $4 \cdot 10^{12}$ dislocaciones/m^2 para generar esa deformación. Los materiales cristalinos recocidos no suelen contener más de unas 10^{10} dislocaciones/m^2 (dos órdenes de magnitud por debajo[23]), por lo que la deformación máxima que podrían experimentar no alcanzaría el 1 %. Por tanto, nos vemos obligados a concluir que, para que las deformaciones que se observan sean posibles, deben generarse dislocaciones adicionales durante la deformación.

Consideremos una dislocación de cuña que en su movimiento ha quedado firmemente anclada en dos puntos, tal como se muestra en la Figura 14.32a. (Los puntos de anclaje son debidos principalmente a partículas dispersas, pero también pueden ser otros defectos). En esta situación, si la dislocación siente el efecto del esfuerzo aplicado, $\vec{\tau}$, se curvará transformándose en una dislocación mixta (de cuña o tornillo solo en puntos concretos de la misma).

Al moverse la dislocación, el área que barre en la parte por encima del plano de deslizamiento se desplaza en una cantidad b con respecto a la superficie por debajo del plano de deslizamiento. Durante el proceso, el radio de curvatura de la línea de la dislocación va disminuyendo (Figura 14.32b) desde un valor prácticamente infinito (cuando el segmento de dislocación era rectilíneo). Finalmente, la dislocación se convertirá en una semicircunferencia (Figura 14.32c) y su radio de curvatura ya no podrá reducirse más. Como se demuestra en la Nota 14.5, el esfuerzo requerido, τ, para curvar una dislocación con radio de curvatura r resulta ser igual a $\tau = Gb/r$, y el menor radio de curvatura se consigue para una semicircunferencia, lo que implica que el esfuerzo que actúa sobre la dislocación alcanza su nivel máximo.

Si el avance prosigue, empiezan a formarse lóbulos (Figura 14.32d) que crecen y crecen hasta llegar a tocarse (Figura 14.32f). Y este es el punto crucial, porque los dos lóbulos son partes de una misma dislocación moviéndose en sentidos opuestos. En consecuencia, deben tener signos opuestos y, puesto que están en el mismo plano de deslizamiento, se aniquilarán entre sí para formar una zona de cristal perfecto (Figura 14.32g). Con el posterior avance, se termina creando

[22] *Pile up*, en inglés.

[23] Esta densidad de dislocaciones, no obstante, no es una cifra en absoluto desdeñable y, con ella, en un cubo de 1 cm de lado, habría unos 10 km de longitud de líneas de dislocaciones (= (10^{10} m^{-2})·(10^{-6} m^3) = 10^4 m = 10 km) si se tuviera la posibilidad de colocarlas una a continuación de otra.

© Ediciones Paraninfo

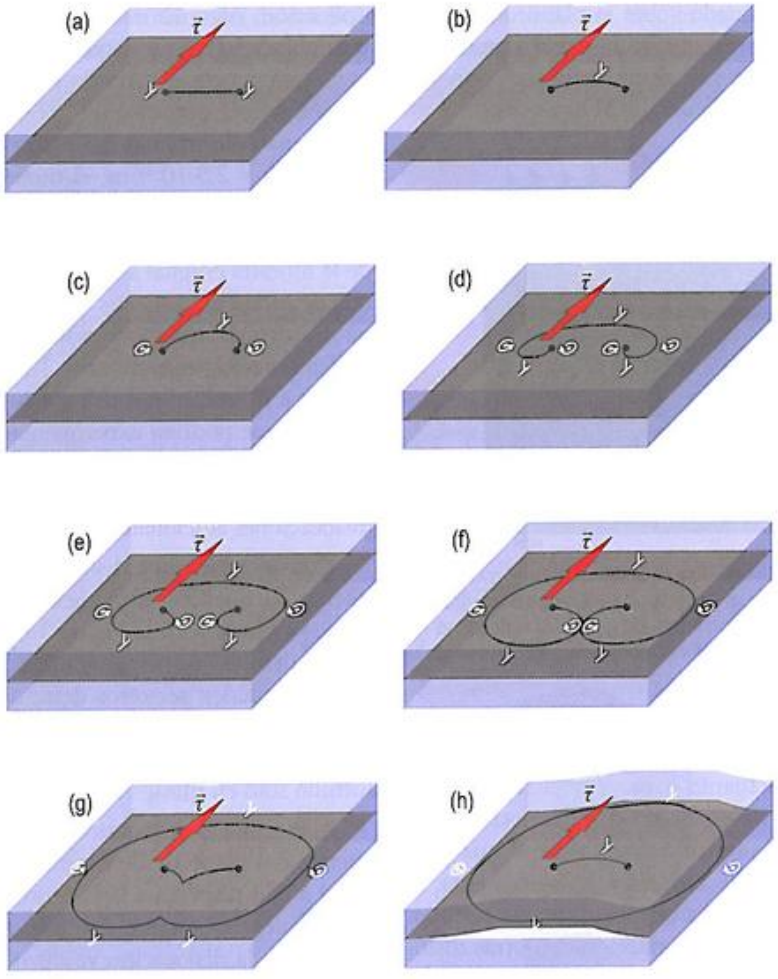


Figura 14.32. Fuente de Frank-Read para la formación de dislocaciones: (a) situación inicial de la dislocación, con extremos anclados, en el plano intermedio entre la parte superior y la inferior del cristal y (b)-(h) desarrollo de un lazo de dislocación y de una dislocación semejante a la inicial bajo la acción del esfuerzo externo.

un lazo cerrado de dislocación y la sección anclada original de la dislocación (Figura 14.32h). Este proceso puede repetirse muchas veces, desencadenando más y más lazos concéntricos, lo que se conoce como **fuente de Frank-Read**. No obstante, el proceso no puede continuar indefinidamente, debido a la existencia de obstáculos que frenarán la expansión de los lazos, generándose un esfuerzo contrario al que crea los lazos, que acabará impidiendo el funcionamiento de la fuente.

Pero las dislocaciones también pueden ser generadas por cuestiones de índole puramente geométrica. Puede demostrarse que la densidad de dislocaciones originada por esta vía, δ_d, en un monocristal que haya sido ligeramente flexionado con un radio de curvatura, R, se puede estimar como $\delta_d = (bR)^{-1}$ (vea el Ejercicio resuelto 14.9). Un cálculo rápido nos muestra que, si el radio de curvatura es de solo 1 mm, la densidad de dislocaciones en la superficie exterior será de unas $(2.5 \cdot 10^{-10} \times 0.001)^{-1} = 4 \cdot 10^{12}$ dislocaciones/m^2; mayor, por tanto, que los valores típicamente observados antes de la deformación (~10^{10} dislocaciones/m^2).

Ejercicio resuelto 14.9

Imagine un bloque monocristalino que ha sido doblado plásticamente con un radio de curvatura R. Calcule la densidad de dislocaciones, δ_d, que debe generarse por necesidades geométricas.

La deformación de policristales también produce gradientes de deformación que dan lugar a dislocaciones geométricamente necesarias. En la Figura 14.33, se observa cómo estas dislocaciones pueden «proporcionar compatibilidad» en desplazamientos relativos entre granos vecinos. La deformación que cada grano experimentaría en ausencia de limitaciones daría lugar a la aparición de resquicios o solapes entre granos,

© Ediciones Paraninfo

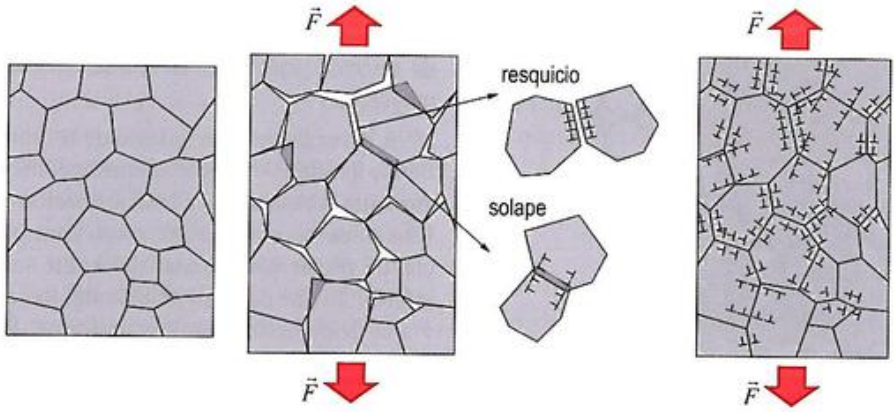


Figura 14.33. Deformación plástica de un material policristalino con aparición de dislocaciones geométricamente necesarias.

lo que no es posible sin producir la rotura. Estos resquicios o solapes pueden eliminarse mediante la introducción de dislocaciones geométricamente necesarias que resultan de los gradientes de deformación en los límites de grano.

Aunque cada límite de grano será diferente, el número medio de dislocaciones geométricamente necesarias puede estimarse considerando un grano modelo. En dicho grano, la cantidad de solape o resquicio es proporcional a εD, donde ε es la deformación media y D, el diámetro del grano. Dividiendo el valor anterior por el vector de Burgers b, se obtiene el número de dislocaciones y, dividiendo de nuevo por el área del grano ($\propto D^2$), se obtiene su densidad, $\varepsilon/(4bD)$ (el factor 4 aparece por razones geométricas), lo que considerando valores reales ($\varepsilon = 0.1$, $b = 2.5 \cdot 10^{-10}$ m y $D = 100$ μm) conduce a una densidad del orden de las 10^{12} dislocaciones/m^2.

14.3.4. Explicación del efecto Bauschinger

Ya dijimos que si una muestra se somete a una carga de tracción, se descarga, y luego se vuelve a cargar, pero esta vez a compresión, entonces la deformación plástica del material comienza para un esfuerzo menor que en la primera carga. Esto es consecuencia de que la acumulación de dislocaciones producida durante la primera carga genera un esfuerzo de retroceso que, en la segunda carga, facilita el movimiento de las dislocaciones en sentido contrario, lo que externamente se percibirá como una disminución del límite elástico. Además, al cambiar la dirección de la carga, las fuentes de dislocaciones crearán otras de distinto signo, que podrán aniquilarse con las originadas durante la primera carga, produciendo un reblandecimiento del material. De este modo, la segunda curva de esfuerzo-deformación quedará por debajo de la primera (*efecto Bauschinger*). La misma explicación sería válida en el caso de que la primera carga fuera de compresión y la segunda, de tracción.

14.3.5. Explicación del envejecimiento tras la deformación

Busquemos ahora una explicación microscópica al fenómeno de la fluencia que describimos en términos macroscópicos en el Apartado 14.2.3.

Como se vio en el Capítulo 7, las dislocaciones de cuña dan origen a zonas traccionadas de la red justo por debajo del semiplano extra que forma la dislocación. En dichas zonas, los átomos se encuentran algo más separados, por lo que allí tenderán a situarse los átomos de impurezas intersticiales que contenga el material, pues así se logra una reducción de la energía elástica asociada a la deformación que estas impurezas provocan en el sistema. (Podemos decir perfectamente que los átomos «son atraídos» por dichas zonas). En la bibliografía, este conjunto de átomos agrupados en torno a las dislocaciones se denomina frecuentemente **atmósfera de impurezas** o **atmósfera de Cöttrell** (Figura 14.34), y tiene, como efecto colateral, la reducción de la movilidad de la dislocación que la origina. Si, con la aplicación de un esfuerzo externo, la dislocación logra zafarse de su anclaje y comienza a moverse, la cohorte de impurezas no la seguirá inmediatamente, pero transcurrido el tiempo suficiente, acabará estacionándose de nuevo en la zona traccionada de aquella (u otra) dislocación, que quedará nuevamente inmovilizada.

El papel principal en este fenómeno lo desempeñan los átomos de impurezas intersticiales libres, esto es, no combinados con otros elementos (como es el caso de una fracción de los átomos de C y de N en los aceros). Estos átomos tienden a situarse en las zonas traccionadas de las dislocaciones, en las que la red está más distendida, y a producir el anclaje de estas. En consecuencia, al comienzo de la deformación plástica, siendo baja la densidad de dislocaciones móviles o no ancladas, la deformación posterior no será posible a menos que el esfuerzo se incremente significativamente, lo que en la curva de esfuerzo-deformación se ve reflejado como una subida hasta el límite elástico superior (Figura 14.7).

© Ediciones Paraninfo

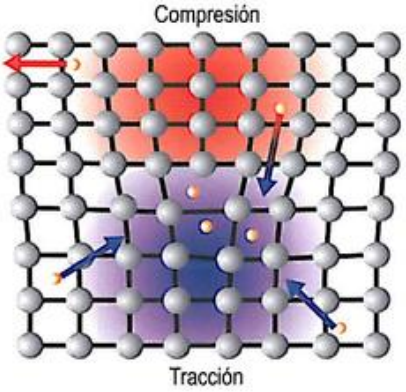


Figura 14.34. Representación esquemática de una *atmósfera de Cöttrell*: átomos de soluto acumulándose en torno a las líneas de dislocación (en sus zonas en estado de tracción). Esta acumulación de impurezas tiene el efecto colateral de inmovilizar a la dislocación.

Con el incremento del esfuerzo, el número de dislocaciones aumenta debido a su desanclaje y multiplicación, por lo que la deformación del material es posible ahora con esfuerzos menores; lo que, en la curva se manifiesta como un descenso hasta el límite elástico inferior. Precisamente, en aquellos lugares en los que primeramente se logra liberar las dislocaciones tiene lugar la formación de una *banda de Lüders*, que no es más que una zona de material deformado[24]. Una vez formada la banda (liberadas las dislocaciones), esta se propaga hacia el otro extremo de la probeta, a la velocidad de separación de las mordazas, gracias al movimiento de las dislocaciones. En este avance, la banda conquista zonas de material no deformado y provoca un relieve en la superficie del material observable a simple vista. Sin embargo, las bandas suelen tener limitado su recorrido pues el material se endurece rápidamente por deformación, con lo que cesa el movimiento de las dislocaciones. Se induce entonces la formación de nuevas bandas en zonas que no eran tan favorables inicialmente, lo que da lugar a una zona de fluencia con forma sinusoide, en la que cada ondulación corresponde a la subida y al descenso del esfuerzo necesario para liberar y mover las dislocaciones[25]. El conjunto de todos estos procesos provoca la deformación que se observa en la curva *s-e* en la zona de fluencia. Las mencionadas bandas normalmente aparecen con un ángulo de unos 45º-55º con la dirección de tracción, ángulo para el que el esfuerzo efectivo resulta mayor.

A la vez que el movimiento de las bandas de Lüders se extiende a todo el material, el endurecimiento por deformación aumenta la resistencia a la deformación plástica del material. Este aumento es suficiente como para superar la pérdida inicial de resistencia al pasar del límite superior de fluencia al inferior, lo que da lugar a un aumento de esfuerzo en la curva y a la deformación plástica uniforme. Evidentemente, en el caso de inexistencia de atmósferas de Cöttrel, el endurecimiento por deformación del material en las etapas iniciales de deformación plástica hace improbable que la deformación aparezca de forma localizada en bandas de Lüders.

Para evitar este efecto, pueden añadirse al material elementos formadores de carburos o nitruros estables (en el caso de los aceros, Al, V, Ti, Nb o B), que inmovilizan definitivamente a las impurezas intersticiales. También puede deformarse el material mediante una **pasada superficial**[26] hasta una deformación plástica uniforme que libere a las dislocaciones, y proceder a la deformación final antes de que se produzca el envejecimiento del mismo.

Cabe, por último, preguntarse si la deformación achacable a la formación de bandas de Lüders en los materiales poliméricos, cuando aparece la amplia meseta responsable de la gran deformación plástica de estos, se debe a los mismos mecanismos microscópicos que en los metales. Parece evidente que la respuesta es negativa, principalmente porque los materiales poliméricos carecen de las dislocaciones que causan la formación de las bandas en los materiales metálicos. La reorientación molecular que se verá en el siguiente apartado es la responsable, en el caso de los poliméricos, de la formación de la banda de material deformado, a la que también puede denominarse *banda de Lüders* por su semejanza desde un punto de vista macroscópico.

14.3.6. Explicación de los mecanismos de endurecimiento

Como hemos venido diciendo, las dislocaciones facilitan la deformación de los materiales cristalinos. De hecho, todos los mecanismos de endurecimiento de los materiales cristalinos se basan en el mismo principio: *entorpecer de algún modo el movimiento de sus dislocaciones*. Ya dijimos en el apartado sobre deformabilidad y estructura cristalina (y se demostró en el Ejercicio resuelto 14.8) que, por efecto de un esfuerzo tangencial τ aplicado a un plano del cristal, toda dislocación contenida en él siente una fuerza de arrastre por unidad de

[24] Dichos lugares suelen ser aquellos con niveles altos de esfuerzos residuales, lo que amplifica el esfuerzo aplicado, de ahí que las mencionadas bandas suelan comenzar a apreciarse en las proximidades de las cabezas de las probetas, si bien pueden también aparecer en una zona con un alto factor de Schmid. No obstante, la formación de las bandas depende de características tanto microscópicas (la estructura cristalina y el tamaño de grano), como macroscópicas (por ejemplo, es más probable que aparezcan en muestras de sección rectangular que de sección circular).

[25] Observando una curva de un ensayo de tracción, podríamos preguntarnos por qué la primera subida en la zona de fluencia suele ser mayor que el resto. En esta primera subida, el número de dislocaciones móviles es bajo, lo que obliga al esfuerzo a aumentar considerablemente. Este aumento y el movimiento de dislocaciones que conlleva, provocan que la formación de posteriores bandas de Lüders requiera de un esfuerzo considerablemente menor.

[26] *Skin pass*, en inglés.

© Ediciones Paraninfo

longitud, f, igual a τb. Cuando esta fuerza por unidad de longitud supera cierto valor crítico, que como mínimo ha de valer la denominada *resistencia intrínseca de la red* (f_I), se iniciará el deslizamiento de la dislocación sobre el plano. Hablamos de un valor mínimo, porque a este valor se le añaden, generalmente, otros términos que lo incrementan. Estas otras contribuciones se deben a los diferentes obstáculos que entorpecen o impiden el deslizamiento de la dislocación. Es el tipo de obstáculo lo que determina el tipo de endurecimiento: si los obstáculos son simples átomos de impurezas, el mecanismo de endurecimiento será el de *solución sólida*; si los obstáculos son de tamaño mucho mayor —conglomerados de átomos que forman una fase distinta a la matriz—, el endurecimiento será el debido a *partículas dispersas*; si los obstáculos son otras dislocaciones —numerosas e inmovilizadas formando marañas—, se tratará del endurecimiento que hemos denominado *por deformación en frío*. Incluso los propios límites de grano pueden dificultar también el movimiento de las dislocaciones y actuar como un mecanismo endurecedor, lo que tiene que ver con el endurecimiento *por disminución del tamaño de grano*. Además de los mencionados, los límites de macla, los defectos de apilamiento, las vacantes, etc., también pueden actuar, en mayor o menor medida, como obstáculos, frenando o entorpeciendo el movimiento de las dislocaciones.

Sea cual sea su tipo, los obstáculos hacen aumentar la fuerza necesaria para poner en movimiento la dislocación y, por consiguiente, aumentan la fortaleza del material. Para calcular la contribución individual de cada tipo de obstáculos es necesario conocer su *espaciado* (esto es, la distancia promedio entre dos obstáculos del mismo tipo situados en un plano de deslizamiento dado y que designaremos por ℓ) y su *grado de perturbación* o *influencia*.

Podemos estimar el número de obstáculos que intercepta la unidad de línea de dislocación como $N = 1/\ell$. Si cada obstáculo individual ejerce sobre la dislocación una fuerza de frenado por unidad de longitud, ξ, el conjunto de todos los obstáculos ejercerá una fuerza neta (también por unidad de longitud) dada por $N\xi = \xi/\ell$. Así pues, la fuerza total que se debe ejercer sobre la dislocación para que esta pueda ser arrastrada será la debida a la resistencia intrínseca más la resistencia de frenado impuesta por los obstáculos, esto es, $f = f_I + \xi/\ell$. Una vez conocida f, el esfuerzo tangencial crítico, τ_C, necesario para iniciar el movimiento de la dislocación, se calculará como:

$$\tau_C = \frac{f_I}{b} + \frac{\xi}{b\ell} = \tau_I + \frac{\xi}{b\ell} \qquad (14.29)$$

El efecto de frenado que sienten las dislocaciones como consecuencia de la presencia de los obstáculos es de naturaleza elástica, pues tanto la dislocación como los obstáculos distorsionan elásticamente la red cristalina (y ello aun cuando con el desplazamiento de la dislocación se produzca deformación plástica). Esta es la razón por la que, sea cual sea la naturaleza del obstáculo, ξ será proporcional al producto Gb^2 (recuerde la expresión de la energía almacenada por una dislocación deducida en la Nota 7.2). De este modo, el esfuerzo tangencial se expresará como:

$$\tau_C = \tau_I + \alpha\frac{Gb}{\ell} \qquad (14.30)$$

donde α es una constante adimensional que cuantifica el grado de perturbación del tipo de obstáculo considerado (nótese que Gb/ℓ tiene dimensiones de esfuerzo). Así pues, el efecto de frenado de un determinado tipo de obstáculo puede expresarse mediante la expresión:

$$\Delta\tau_{OBST} = \alpha\frac{Gb}{\ell} \qquad (14.31)$$

Si actúan simultáneamente más de un tipo de obstáculo, entonces:

$$\tau_C = \tau_I + Gb\sum_i \frac{\alpha_i}{\ell_i} \qquad (14.32)$$

Así pues, los materiales más resistentes lo son porque tienen altas resistencias intrínsecas, τ_I (como es el caso del diamante), y/o porque en ellos operan superpuestos distintos mecanismos de endurecimiento (como es el caso de muchos materiales, entre ellos, los aceros de alta resistencia).

Digamos, por último, que los mecanismos de endurecimiento no solo incrementan τ_C, sino también el valor de σ_{LE} a través de la *ley de Schmid*.

Analicemos ahora, uno por uno, los distintos mecanismos de endurecimiento.

Endurecimiento por deformación en frío

Cuando los materiales cristalinos dúctiles son deformados, las dislocaciones se multiplican, aumentando su densidad hasta valores de 10^{16} dislocaciones/m^2 o superiores. En estas circunstancias, una dislocación móvil encontrará que su plano está atravesado por una maraña de dislocaciones intersectantes, distantes entre sí un espaciado promedio que puede estimarse como $\ell = \delta_d^{-\frac{1}{2}}$ (esto es así puesto que δ_d representa el número de dislocaciones por unidad de área[27]). La Figura 14.35 ilustra esta situación.

[27] Recuerde que, en realidad, la *densidad de dislocaciones* se definió en el Capítulo 7 como *la longitud total de líneas de dislocación por unidad de volumen*. Como dimensionalmente esto equivale a m/m^3 = 1/m^2, la densidad de dislocaciones también puede interpretarse como *el número de dislocaciones interceptadas por unidad de área*.

© Ediciones Paraninfo

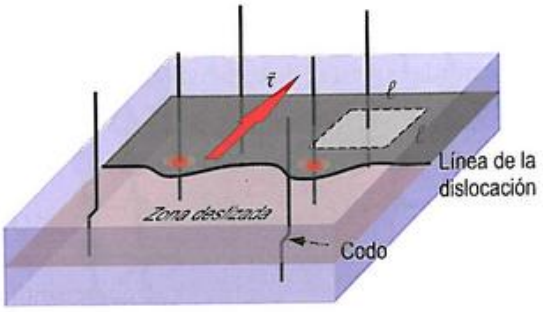


Figura 14.35. Esquema de una dislocación horizontal que atraviesa una maraña de dislocaciones verticales originada durante la deformación en frío del material. La resistencia que ofrece una maraña de dislocaciones al paso de otra constituye la base del endurecimiento por deformación en frío.

Durante el avance de la dislocación, el material por encima del plano de deslizamiento desliza sobre dicho plano en relación al material que está debajo, lo que origina un pequeño salto llamado *escalón* (o *codo*) en cada dislocación de la maraña. Los escalones tienen energía potencial (son pequeños segmentos de dislocación de longitud b), por lo que su formación ejerce una fuerza de frenado sobre el movimiento de la dislocación. Con las consideraciones anteriores y la estimación $\alpha \approx \frac{1}{2}$, el esfuerzo tangencial crítico debido a la deformación en frío se calcula, de acuerdo con la Expresión (14.31), como:

$$\Delta\tau_{DF} \approx \tfrac{1}{2} G b \sqrt{\delta_d} \qquad (14.33)$$

Cuanto mayor sea la densidad de dislocaciones, más importante será el valor de τ_{DF}. Como hemos visto, δ_d aumenta con la deformación gracias al efecto generador de las fuentes de Frank-Read.

La formación de escalones entre dislocaciones perpendiculares no es el único mecanismo que explica el efecto de endurecimiento por deformación. Como se deduce de los ejemplos de la Tabla 14.6, otras configuraciones, que darán lugar a fuerzas atractivas o repulsivas entre dislocaciones, también frenan su movimiento y, por consiguiente, producen endurecimiento del material.

Ejercicio resuelto 14.10

Para el aluminio, estime:

a) La energía de un codo de dislocación de longitud igual al vector de Burgers.

b) La fuerza por unidad de longitud que siente una dislocación que corta a una *maraña* de dislocaciones homogénea con densidad de 10^{16} dislocaciones/m², alineada en dirección perpendicular a ella.

c) El esfuerzo tangencial externo necesario para conseguir lo anterior.

Datos: $G = 2.6 \cdot 10^{10}$ Pa y $b = 0.3$ nm.

Al igual que sucede con los metales dúctiles, los materiales poliméricos también se endurecen al ser deformados en frío, pero los mecanismos que operan son completamente diferentes y nada tienen que ver con el movimiento de dislocaciones. En estos materiales, el endurecimiento se debe a que, durante la deformación, las cadenas poliméricas se enderezan y alinean en el proceso denominado *estirado* que se esquematiza en la Figura 14.36.

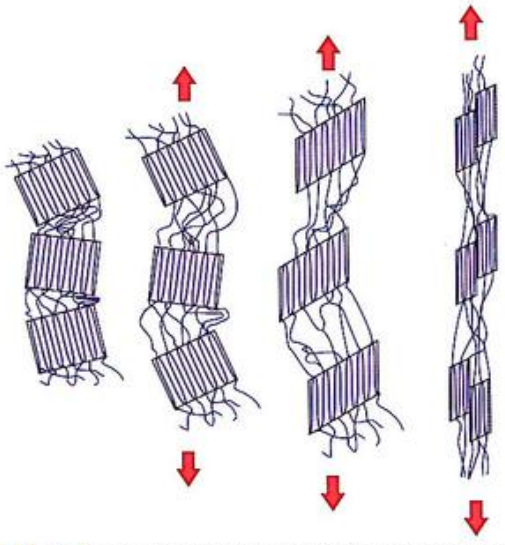


Figura 14.36. Proceso de estirado de las cadenas de un material polimérico semicristalino sometido a un esfuerzo de tracción.

El alargamiento de las zonas amorfas y el alineamiento y posterior deslizamiento de las regiones cristalinas confiere al material una dureza mayor. El emblanquecimiento que experimenta la zona estirada se ha atribuido a la formación de microporos y está relacionado con la *microfisuración*, que estudiaremos en el Capítulo 16.

Endurecimiento por reducción del tamaño de grano

Los límites de grano de los materiales cristalinos son regiones de gran desajuste atómico y, por tanto, también actúan como barreras al movimiento de las dislocaciones. Su influencia es tanto más efectiva cuanto mayor es la desorientación cristalográfica entre los granos vecinos, pues mayor será la dificultad de la dislocación para pasar al otro lado. Sin embargo, la acumulación de dislocaciones en un límite de grano produce un esfuerzo que puede permitir que las dislocaciones cercanas al límite de grano puedan saltarlo y continuar su movimiento en los granos vecinos, o bien acti-

© Ediciones Paraninfo

var fuentes de dislocaciones en dichos granos[28]. De acuerdo a la Expresión (14.31), el endurecimiento provocado por un obstáculo era proporcional a Gb/ℓ, o a $Gb\sqrt{\delta_d}$, y dado que para un determinado número de dislocaciones acumuladas, su densidad será inversamente proporcional al tamaño del grano, esto es, $\delta_d \propto 1/D$, se concluye que:

$$\Delta\tau_{RG} = k\frac{Gb}{\sqrt{D}} \qquad (14.34)$$

donde k es una constante. Si en el material solo estuviese presente este tipo de endurecimiento, su límite elástico habría de calcularse aplicando la *ley de Schmid* al esfuerzo tangencial crítico obtenido como $\tau_C = \tau_i + \Delta\tau_{RG} = \tau_i + kGb/\sqrt{D}$, de donde se obtendría, finalmente, una expresión del tipo:

$$\sigma_{LE} = \sigma_i + k'Gb/\sqrt{D} \qquad (14.35)$$

que, formalmente, coincide con la *ecuación de Hall-Petch*, Expresión (14.18).

Según lo expresado anteriormente, un material podría hacerse enormemente resistente si sus granos fuesen extremadamente pequeños (llegando incluso al límite teórico que constituye el tamaño de una celdilla del material). Sin embargo, parece haberse constatado experimentalmente que, por debajo de un tamaño de unos 10 nm, este mecanismo de endurecimiento no es efectivo, pues comienza a actuar un nuevo mecanismo de fluencia en el que interviene el deslizamiento de los propios granos.

Endurecimiento por solución sólida

Debido a la discrepancia de tamaños, los átomos de impurezas generan esfuerzos internos de naturaleza elástica que suponen auténticos «baches» en los planos de deslizamiento y entorpecen el movimiento de las dislocaciones, aumentando la resistencia al deslizamiento (Figura 14.37). Esto se percibe como un aumento de la resistencia del material, como un endurecimiento.

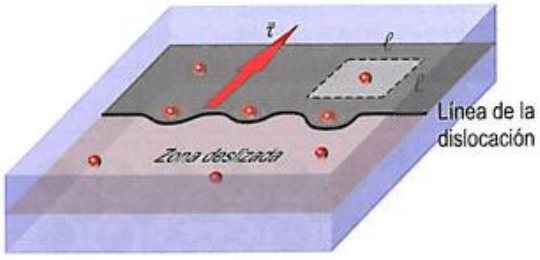


Figura 14.37. Representación esquemática de una dislocación que se mueve a través de un material plagado de átomos de impurezas. La resistencia al avance que esta distribución supone para el movimiento de la dislocación es la explicación del endurecimiento por solución sólida.

[28] También es posible que, si el esfuerzo alcanzado es mayor que el necesario para generar una grieta en el límite de grano, esto sea lo que suceda.

Dado que esta distorsión de la red aumentará con la concentración de átomos de soluto, es lógico suponer que también lo hará el endurecimiento adicional conseguido. Si el diámetro aproximado de los átomos de soluto es b (el módulo del vector de Burgers), y la distancia media entre estos átomos es ℓ, entonces habrá un átomo de impureza, ocupando un área $\sim b^2$, por cada cuadrado de área $\ell \times \ell$, tal como se aprecia en la Figura 14.37. De este modo, la concentración de soluto, expresada como fracción atómica, resulta ser, en promedio:

$$x = b^2/\ell^2 \qquad (14.36)$$

De este modo:

$$\ell = b/\sqrt{x} \qquad (14.37)$$

Llevando este resultado a la Expresión (14.31), se obtiene la contribución de la solución sólida al esfuerzo tangencial requerido para mover la dislocación:

$$\Delta\tau_{SS} = \alpha G\sqrt{x} \qquad (14.38)$$

Según esta expresión, $\Delta\tau_{SS}$ aumenta con la raíz cuadrada de la concentración de soluto, esto es, la misma dependencia descrita por la Expresión (14.19a). Puede demostrarse, además, que α es proporcional a la distorsión generada por los átomos de soluto, tanto mayor cuanto mayor es la discrepancia relativa de tamaños atómicos entre soluto y disolvente, ΔR. Se ha propuesto que $\alpha = \alpha_0|\Delta R|^{\frac{3}{2}}$. En los materiales iónicos, además, α depende de la valencia del soluto.

Endurecimiento por partículas dispersas

En caso de que los átomos de impurezas estén agrupados formando partículas dispersas, su presencia siempre supondrá un freno para el movimiento de las dislocaciones. La cuantificación de la intensidad del efecto de frenado que ocasionan es un asunto complejo.

Naturalmente, la distancia entre las distintas partículas condiciona su grado de influencia. Si las partículas están muy alejadas unas de otras, apenas entorpecerán el movimiento de las dislocaciones, porque estas, que tienen una longitud finita, lograrán eludirlas y continuarán deslizándose. Pero si la distancia promedio entre partículas es pequeña, estas pueden suponer un obstáculo infranqueable para las dislocaciones, a menos que se incremente el esfuerzo exterior, lo que externamente será percibido como un endurecimiento del material.

© Ediciones Paraninfo

Pero, además de la distancia interparticular promedio, el tamaño y la naturaleza de las partículas también influyen fuertemente en su modo de interacción con las dislocaciones y en la distancia a la que estas comienzan a sentir sus efectos y, por tanto, en el grado de endurecimiento que provocan. Las partículas grandes no son tan efectivas como las pequeñas porque las dislocaciones interaccionan más fuertemente con objetos de dimensiones similares a sí mismas[29]. Además del tamaño, el otro aspecto a considerar es la naturaleza de la interficie que forma con la matriz. En los denominados **precipitados coherentes** (Figura 14.38a), todos los planos atómicos de la red de la matriz continúan a través del precipitado. Debido a las diferencias del parámetro de red de la matriz y del precipitado, siempre existirán ligeras distorsiones elásticas. Si la diferencia en el parámetro de red es demasiado grande (Figura 14.38b), se generarán irremisiblemente dislocaciones de cuña en la interficie para compensar la distorsión. En este caso, la mayoría de los planos atómicos de la matriz tendrán continuidad a través del precipitado, pero algunos se interrumpirán en la interficie. Se dice entonces que el precipitado es **semicoherente**. Si la estructura cristalina de ambas fases es muy distinta, estarán necesariamente separadas por una interficie en la que no existe apenas continuidad de planos (**precipitados incoherentes**, Figura 14.38c). En general, a medida que aumenta el tamaño de las partículas, aumenta la probabilidad de que el precipitado sea incoherente. Los precipitados incoherentes se comportan como dispersoides (partículas de una fase insoluble en la matriz). Por el contrario, los precipitados intermetálicos suelen nacer como coherentes y, si el material se somete a las condiciones adecuadas, comienzan a adquirir carácter semicoherente y finalmente incoherente con la matriz.

La importancia de la naturaleza de las interficies reside en el hecho de que condicionan fuertemente la interacción con las dislocaciones. Las interficies *coherentes* permiten el paso de las dislocaciones, lo que acarrea el corte de la propia partícula (Figura 14.39a), siempre que se logre vencer el efecto de frenado que introduce, principalmente debido a la distorsión elástica que origina la partícula en su entorno. (El mecanismo descrito es también posible en el caso de interficies *incoherentes* siempre que las partículas sean muy pequeñas). Por su parte, las interficies *semicoherentes*, y aún más las *incoherentes*, representan obstáculos para el movimiento de las dislocaciones, pues no pueden atravesarlas, pero sí bordearlas hasta envolverlas (Figura 14.39b); una estrategia que es conocida como **mecanismo de Orowan**. (Como veremos, este mecanismo también puede actuar en el caso de interficies *coherentes* siempre que las partículas sean de gran tamaño). Como se ve, en cualquiera de los casos, se requerirá un aumento del esfuerzo (*sobreesfuerzo*) para que el movimiento de la dislocación pueda continuar, lo que exteriormente será percibido como un endurecimiento.

En caso de que la dislocación en movimiento pueda atravesar la partícula a la que se enfrenta, el sobreesfuerzo necesario puede calcularse, en una primera aproximación (Nota 14.6), según:

$$\Delta\tau_{DC} = \frac{r^2\gamma_E^2}{\ell G b^3} \qquad (14.39)$$

donde r es el radio medio de las partículas y γ_E es una energía interficial efectiva que tiene en cuenta todos los fenómenos de distorsión elástica y creación de nuevas interficies que la presencia de la partícula y el corte de la misma introducen.

Un parámetro presente en la Expresión (14.39) que resulta difícil de determinar experimentalmente es precisamente la distancia promedio entre partículas, pero obviamente debe estar relacionada con la fracción volumétrica, ϕ, y el radio de las partículas, r. Un sencillo cálculo, que puede verse en el Ejercicio resuelto 14.11, conduce a que la distancia promedio entre partículas homogéneamente distribuidas puede estimarse como:

$$\ell \approx \frac{r}{\sqrt{\phi}} \qquad (14.40)$$

[29] Créaselo. Esta afirmación no es fácil de demostrar, aunque una observación detenida de la Expresión (14.31) puede ayudar.

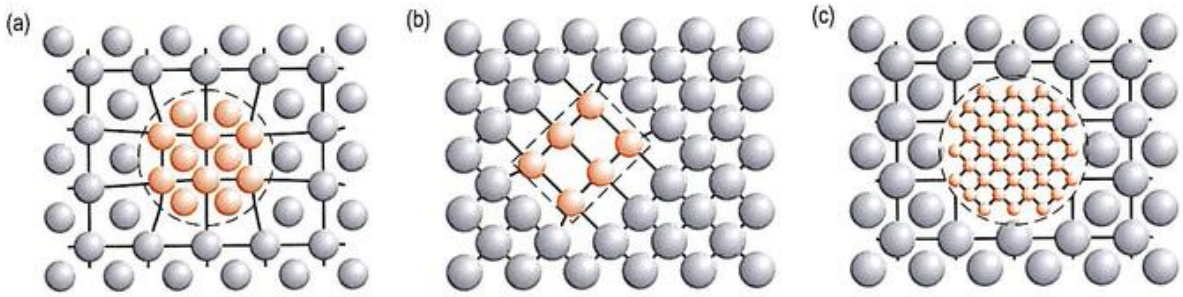


Figura 14.38. Estructura de límites de fases: (a) coherente, (b) semicoherente y (c) incoherente.

© Ediciones Paraninfo

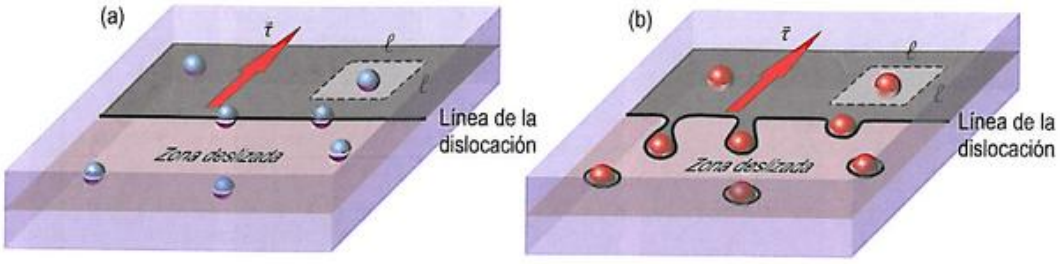


Figura 14.39. Representación esquemática del avance de una dislocación a través de un material que contiene partículas dispersas. El freno que estas partículas suponen constituye la explicación del endurecimiento por dispersión/precipitación, ya sea porque: (a) las partículas son cortadas por la dislocación, o (b) las partículas son rodeadas y envueltas por la dislocación.

Ejercicio resuelto 14.11

Demuestre que la distancia media, ℓ, entre partículas dispersas de forma esférica y radio r, distribuidas uniformemente, puede relacionarse con la fracción volumétrica de la fase dispersada, ϕ, por medio de $\ell \approx r/\sqrt{\phi}$.

Insertando la Expresión (14.40) en la (14.39), se obtiene, finalmente[10]:

$$\Delta\tau_{DC} = \frac{r\gamma_E^2\sqrt{\phi}}{Gb^3} \qquad (14.41)$$

Por otro lado, puede demostrarse (Nota 14.5) que, de acuerdo con el mecanismo de Orowan, el esfuerzo tangencial (τ) requerido para expandir y curvar un segmento de dislocación es inversamente proporcional al radio de curvatura que adquiere. Si una dislocación ha quedado anclada por dos partículas, que están separadas la distancia promedio ℓ (medida de centro a centro), entonces el máximo esfuerzo necesario para curvar la dislocación, que se produce cuando el radio de curvatura sea menor, coincidirá con la tercera imagen de la secuencia mostrada en la Figura 14.40, ya que cualquier momento previo o posterior aumentará el radio de curvatura. Según esto, dicho sobreesfuerzo será igual a:

$$\Delta\tau_{DO} = \frac{Gb}{\ell - 2r} \approx \frac{Gb}{\ell} \qquad (14.42)$$

siendo G el módulo de cizalladura, r, el radio de las partículas, y b, el módulo del vector de Burgers. La aproximación en la Expresión (14.42) es posible debido a que, por lo general, la distancia media entre partículas es mucho mayor que el radio de estas, esto es, que $\ell \gg r$.

Teniendo en cuenta la aproximación de la Expresión (14.40), la Expresión (14.42), que cuantifica la resistencia adicional que supone la presencia de partículas dispersas a las que han de rodear las dislocaciones, queda de la forma siguiente:

$$\Delta\tau_{DO} \approx \frac{Gb\sqrt{\phi}}{r} \qquad (14.43)$$

Como se explicó al hablar de la multiplicación de dislocaciones, si la expansión representada en la Figura 14.40 prosigue, algunos segmentos de dislocación de signos opuestos se encontrarán por detrás de las partículas, aniquilándose y dando como resultado sendos lazos de dislocación que quedarán ceñidos a las partículas y una dislocación completamente libre que ha superado el obstáculo. Si una segunda dislocación se dispone a atravesar nuevamente el obstáculo representado por las dos partículas, requerirá un esfuerzo mayor que el que necesitó la primera, debido al hecho de que las dislocaciones que han quedado ceñidas a las partículas ejercen una fuerza de repulsión sobre la dislocación incidente, todo lo cual es percibido externamente como un aumento de la dureza del material. (Puede entenderse también que el valor $\ell - 2r$ de la Expresión (14.41) será menor al existir lazos de dislocación rodeando a la partícula y, por tanto, el esfuerzo necesario resultará mayor).

En el caso de interficies *coherentes*, cuando las partículas son pequeñas, actuará preferentemente el mecanismo de corte, pero si las partículas exceden un cierto radio crítico, r_c, el mecanismo de Orowan tomará el relevo (Figura 14.41). Ello se debe a cuál es el mecanismo que requiere el menor sobreesfuerzo para poder actuar.

[10] La dependencia expresada por la Expresión (14.41) no es la única propuesta. Deducciones más sofisticadas conducen a una dependencia del tipo $r^{1/2}$. Tanto una como otra son válidas para valores pequeños de r; cuando este aumenta manteniéndose el mismo valor de ϕ, la distancia ℓ aumenta, por lo que el efecto endurecedor de las partículas es menor, dando lugar a una dependencia matemáticamente más compleja que exhibe un máximo.

© Ediciones Paraninfo

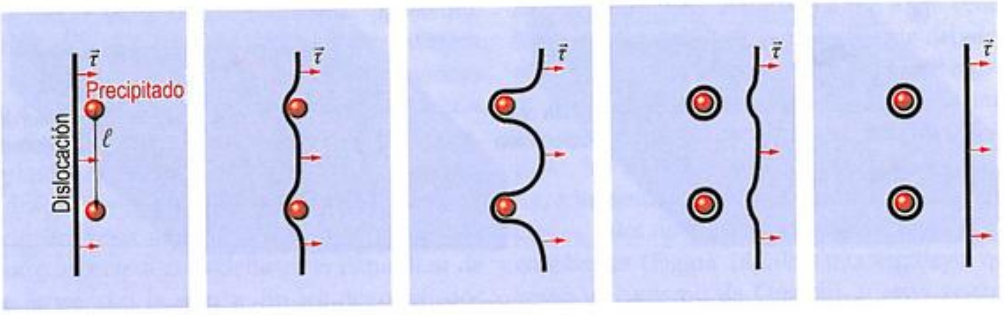


Figura 14.40. Representación esquemática que muestra cómo una dislocación consigue moverse a través de una barrera de partículas bordeándolas.

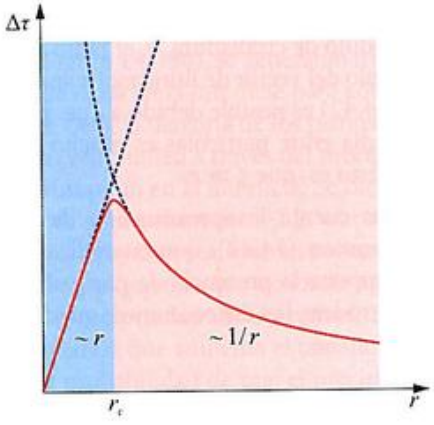


Figura 14.41. Variación del sobreesfuerzo a tracción de un material con partículas dispersas, en función del tamaño medio, r, de las partículas de precipitados que contiene. La primera franja (azul) delimita el dominio en el que el mecanismo de corte de partículas es el preferente, mientras que la segunda franja (rosa) corresponde al dominio del mecanismo de Orowan. Las dependencias respecto al valor de r mostradas en cada región corresponden a las indicadas por las Expresiones (14.41) y (14.43), respectivamente.

Resulta conveniente poder estimar el valor de este radio crítico, pues es el radio óptimo de las partículas el que proporciona el endurecimiento más intenso posible. Es muy sencillo estimar dicho valor; basta con igualar las Expresiones (14.41) y (14.43), evaluadas para el valor de r_c:

$$\frac{r_c \gamma_E^2 \sqrt{\phi}}{Gb^3} = \frac{Gb\sqrt{\phi}}{r_c} \qquad (14.44)$$

Y de aquí:

$$r_c = \frac{Gb^2}{\gamma_E} \qquad (14.45)$$

El valor de r_c suele situarse en el margen entre los 5 nm y 30 nm, si bien las propiedades de las partículas, presentes en la Expresión (14.45) a través de G y γ_E, afectan a dicho valor. Nótese que en esta primera aproximación, el valor de r_c resulta independiente de ϕ, la fracción volumétrica de partículas. En realidad, ϕ afecta a las dos ramas de la Figura 14.40; si la fracción de partículas presentes aumenta, también aumentarán el sobreesfuerzo debido al corte de las partículas y debido a su rodeo, por lo que el radio crítico resultará ser dependiente de ϕ (Figura 14.42).

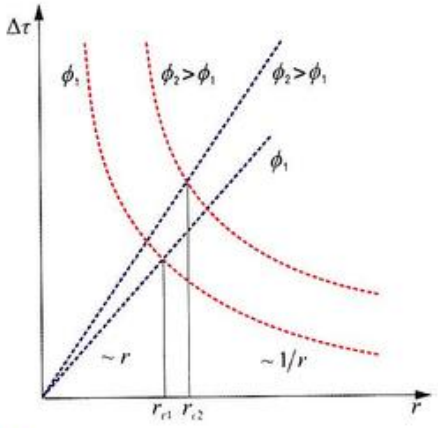


Figura 14.42. Variación con la fracción volumétrica de partículas dispersas del radio crítico que produce el mayor sobreesfuerzo por dispersión de partículas.

Ejercicio resuelto 14.12

Estime el límite elástico teórico de una muestra de titanio reforzada con una dispersión del 1 % en volumen de partículas de carburo de titanio esféricas, de radio 60 nm.

Datos: para el titanio, σ_{LE} = 275 MPa, b = 0.32 nm, G = 44.8 GPa y γ_E = 0.16 J/m².

Endurecimiento por transformación martensítica

Ya hemos dicho que la martensita que se produce en las aleaciones férreas es en esencia una solución sólida sobresatura-

© Ediciones Paraninfo

da de carbono en hierro con estructura tetragonal centrada en el interior. La razón de su gran dureza (y fragilidad) se debe a la baja simetría de su red[11], que lleva asociada una merma significativa del número de sistemas de deslizamiento. Por otro lado, el grado de tetragonalidad, del que emana su dureza, es proporcional a la cantidad de carbono en la austenita que dio origen a la martensita. Cuanto mayor es el contenido de carbono, mayor será la distorsión tetragonal y menor cantidad de sistemas de deslizamiento operativos, por lo que el material resultará más duro (Figura 14.23). Además de la presencia de carbono, la aparición de maclas, resultantes tras la transformación en una fina microestructura final, es un factor que también afecta a la resistencia de la martensita (además del tamaño de grano de la austenita previa a la transformación y el contenido de elementos en solución sólida). Para concentraciones de C inferiores al 0.4 % en masa (2 % atómico), la resistencia puede estimarse como:

$$\sigma \propto \sqrt{\frac{c}{d_M}} \qquad (14.46)$$

donde c es la concentración atómica de C y d_M es el espaciado entre maclas. La Expresión (14.46) es válida para la martensita recién formada, sin contemplar la precipitación de carburos, que en realidad ocurre para muy cortos periodos de tiempo por la sobresaturación de carbono en la estructura. Tampoco tiene en cuenta la gran densidad de dislocaciones que aparecen como consecuencia de la transformación.

Como puede entenderse, es complicado establecer un modelo que cuantifique y englobe todos estos factores. Una propuesta más general, válida también para concentraciones de C inferiores al 0.4 % en masa, que sí tiene en cuenta el efecto debido a la generación de dislocaciones es la siguiente:

$$\sigma_{LE} = \sigma_{SS} + \sigma_i + \sqrt{k/D} + \alpha G b \sqrt{\delta_d} \qquad (14.47)$$

donde σ_{SS} es el endurecimiento por solución sólida (intersticial y sustitucional), σ_i es el límite elástico intrínseco, D es el tamaño de grano de la austenita, α es una constante y δ_d, la densidad de dislocaciones. Esta última se calcula mediante la expresión $\delta_d = \delta_o + K \cdot c + 2\theta/bw$, en la que K es una constante, c, es la concentración de carbono, θ, es la desorientación entre las tablillas de martensita, y w, el ancho de estas.

Todos estos modelos más o menos complicados muestran un mismo resultado: el carbono intersticial es el factor predominante en el endurecimiento producido por la martensita, por lo que el límite elástico o la dureza de un acero templado puede calcularse con bastante precisión a partir de su composición.

El proceso de revenido, en última instancia, descompone la martensita en las fases cementita y ferrita α. Es precisamente esta fase la que vuelve a introducir sistemas de deslizamiento viables. Por consiguiente, cuanto mayor es el grado de revenido, menor dureza exhibirá el material.

La Tabla 14.7 resume los principales mecanismos de endurecimiento junto con las leyes que los rigen.

[11] Recuérdese que las redes cúbicas son las más simétricas.

Tabla 14.7. Resumen de algunos mecanismos de endurecimiento para sólidos cristalinos.

Mecanismo de endurecimiento	Naturaleza del obstáculo	Efecto	Ley de endurecimiento
Deformación en frío	Otras dislocaciones	Fuerte	$\Delta\tau_{DF} \approx \frac{1}{2} Gb\sqrt{\delta_d}$ [1]
Reducción del tamaño de grano	Límites de grano	Fuerte	$\Delta\tau_{RG} = k\frac{Gb}{\sqrt{D}}$ [2]
Solución sólida	Átomos de soluto	Débil [3]	$\Delta\tau_{SS} = \alpha G\sqrt{x}$
Partículas dispersas (cortando partículas)	Partículas coherentes (partículas incoherentes pequeñas)	Fuerte [4]	$\Delta\tau_{DC} = \frac{r\gamma_E^2\sqrt{\phi}}{Gb^3}$
Partículas dispersas (rodeando partículas, Orowan)	Partículas incoherentes (partículas coherentes grandes)	Débil [5]	$\Delta\tau_{DO} \approx \frac{Gb\sqrt{\phi}}{r}$

[1] El valor ½ es orientativo y se aproxima a 0.2 para metales CCC y a 0.4 para metales CCI.
[2] k es generalmente mayor para los metales CCI que para los CCC.
[3] Una excepción tiene lugar en los metales CCI: la distorsión por cizalladura interacciona con las dislocaciones de tornillo y proporciona un endurecimiento fuerte.
[4] En las aleaciones sobremaduradas, el efecto puede ser débil.
[5] Con partículas coherentes, el endurecimiento puede llegar a ser fuerte si el material ha sido correctamente madurado.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

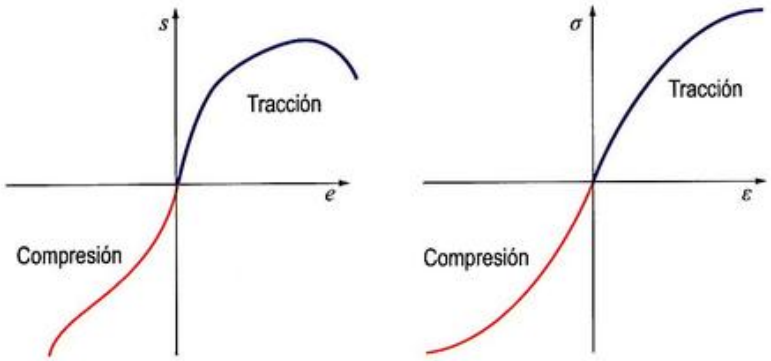
14.1. Una grúa dispone de un conjunto de ocho cables para sostener las cargas que debe transportar. Los cables tienen un diámetro de 7 mm y son de un acero con un límite elástico de 250 MPa y una resistencia real máxima de 540 MPa. Calcule la carga máxima que puede transportar considerando un factor de seguridad de 1.3.

Solución: $F = 59\,207.6$ N.

14.2. En el ensayo de tracción de una probeta, con sección circular de diámetro 5 mm y longitud inicial de 40 mm, se ha obtenido que la fuerza aplicada correspondiente al punto del límite elástico es de 7 kN y, en ese instante, la probeta medía 40.1 mm. Además, la muestra ha roto, dentro de la región de deformación plástica uniforme, para un valor máximo de carga de 10 kN. La medida de las dos porciones de la probeta una vez rota da como resultado una longitud de 60 mm. Determine el esfuerzo y la deformación en el límite elástico y en la rotura, empleando variables reales e ingenieriles. Discuta los resultados obtenidos.

Solución: $s_{LE} = 356.51$ MPa, $s_M = 509.3$ MPa, $e_{LE} = 0.0025$, $e_M = 0.5025$, $\sigma_{LE} = 357.4$ MPa, $\sigma_M = 765.22$ MPa, $\varepsilon_{LE} = 0.00249$ y $\varepsilon_M = 0.407$.

14.3. Las dos gráficas de la figura adjunta muestran las curvas esfuerzo-deformación en variables ingenieriles y reales para un mismo material sometido a ensayos de tracción y compresión. Explique por qué las curvas ingenieriles de tracción y compresión no coinciden, como sí ocurre con las curvas en variables reales.



14.4. Determine el esfuerzo ingenieril para el que comenzará a producirse la estricción en un material del que se conoce que, cuando se ensaya a tracción una probeta de 50 mm de longitud y 6 mm de diámetro, el límite elástico se alcanza con una carga de 2 118 N y que su módulo de Young es de 62 GPa. Además, se sabe que, antes del estrangulamiento, cuando el esfuerzo real es de 181.33 MPa, la deformación real vale 0.1.

Solución: $s_M = 170.59$ MPa.

14.5. Se conoce que la tenacidad y la resiliencia de un determinado material muy dúctil valen 70 MPa y 0.6 MPa, respectivamente. Sabiendo, además, que el esfuerzo ingenieril máximo es de 400 MPa y que la deformación ingenieril a la fractura es de 0.2, estime el valor de su módulo de Young.

Solución: $E = 75$ MPa.

14.6. Se ha ensayado a tracción un monocristal de un material y se ha obtenido un valor de 95 MPa de límite elástico. Una pieza del mismo material, pero esta vez con estructura policristalina, se ha ensayado también a tracción y se ha alcanzado un valor más alto del límite elástico, 115 MPa. Por último, se ha ensayado, también a tracción, una segunda muestra policristalina del mismo material y se ha obtenido 125 MPa de límite elástico. Calcule la relación existente entre los tamaños de grano de las dos muestras policristalinas.

Solución: $D_2/D_1 = 0.44$.

© Ediciones Paraninfo

14.7. Se conoce que el esfuerzo tangencial crítico que activa la deformación en un monocristal de 2 mm diámetro es de 21.3 MPa y que eso sucede cuando la dirección de aplicación de la carga sobre el monocristal forma un ángulo de 60° con la normal al plano de deslizamiento, y de 35° con la dirección de deslizamiento. Determine:

a) Si se produce deformación al aplicar una fuerza de 153 N.

b) En caso contrario, calcule cuál sería la fuerza necesaria para conseguirlo.

Solución: (a) No. (b) $F = 163.36$ N.

14.8. Suponga un monocristal con estructura CCC al que se aplica un esfuerzo de tracción de 7.5 kPa en la dirección [432]. Si el sistema de deslizamiento más favorablemente orientado es el formado por el plano (111) y la dirección [110], indique cuál será la componente tangencial de la fuerza de tracción sobre dicho sistema.

Solución: $\tau = 6\,651.63$ Pa.

14.9. Estime el incremento que se produce en el esfuerzo tangencial crítico cuando, en una pieza de níquel ($G = 76$ GPa), se consigue que el espaciado promedio de las dislocaciones pase de valer 10^{-4} m a $3 \cdot 10^{-6}$ m. Indique cómo se denomina este tipo de endurecimiento.

Datos: Considere que el valor medio del vector de Burgers no cambia con la deformación y vale 0.25 nm.

Solución: $\Delta\tau_c = 3.07$ MPa; endurecimiento por deformación en frío.

14.10. Una aleación de titanio está reforzada por dispersión de partículas con geometría esferoidal que ocupan un 5 % del volumen total. Estime el radio de las partículas de refuerzo sabiendo que producen un sobreesfuerzo de 11 MPa con respecto a la aleación sin dichas partículas.

Datos: para la matriz, $\sigma_{LE} = 350$ MPa, $b = 0.4$ nm, $G = 38$ GPa y $\gamma_E = 0.16$ J/m^2.

Solución: $r = 4.7 \cdot 10^{9}$ m.

14.11. (Avanzado: necesitará leer la Adenda de este capítulo para poder revolver). Un penetrador Vickers (ángulo entre caras opuestas = 136°) produce una huella de 0.3 mm de profundidad en un material tras aplicar una carga de 800 kgf.

a) Calcule la dureza Vickers de este material.

b) Si el mismo material es sometido a un ensayo de dureza Rockwell C, se obtiene un valor de 32. Calcule la profundidad alcanzada por el penetrador durante la aplicación de la carga inicial sabiendo que la profundidad alcanzada por el mismo tras la retirada de la sobrecarga ha resultado ser de 0.140 mm. (Recuerde que la medida de la dureza Rockwell C se establece sobre una distancia de referencia de 0.2 mm y se mide en una escala de 100).

Solución: (a) 337.8 kgf/mm^2. (b) 0.004 mm.

© Ediciones Paraninfo

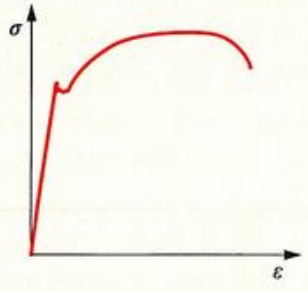
PREGUNTAS TIPO TEST

14.1. La deformación plástica, igual que la deformación elástica, es instantánea.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.2. En un ensayo de tracción, la caída de la curva ingenieril se produce debido a que el efecto de la disminución local de la sección resistente no puede ser compensado por el endurecimiento extra del material.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.3. En relación al periodo o zona de fluencia en una curva de un ensayo de tracción, elija la respuesta incorrecta.
a) Se trata de una parte de la curva en la que existe una deformación plástica sin apenas incrementarse el esfuerzo.
b) En este periodo, tienen lugar los mismos mecanismos de endurecimiento por deformación que en el resto de la zona plástica.
c) El esfuerzo de fluencia se toma como el límite elástico del material.
d) Para evitar la aparición de las bandas de Lüders, se lleva a cabo una pequeña deformación plástica previa al procesado (*skin pass*).

14.4. La siguiente curva de esfuerzo-deformación de un ensayo de tracción podría corresponder a:



a) Una muestra polimérica.
b) Una muestra de Fe–C.
c) Una muestra cerámica.

14.5. La denominada atmósfera de Cöttrell se forma en la zona comprimida alrededor de la línea de una dislocación.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.6. En relación al periodo de fluencia en una curva de un ensayo de tracción de una acero al carbono, elija la opción incorrecta:
a) Los átomos de C y N se colocan preferentemente en el entorno de las dislocaciones y generan una atmósfera de Cötrell.
b) Las variaciones de tensión en la fluencia están asociadas a la formación de las bandas de Lüders.
c) Si la misma probeta, después de haber sido deformada por encima de la fluencia, es descargada, y vuelve a ensayarse, siempre desparece la fluencia.

14.7. El envejecimiento tras la deformación (*strain aging*) es una de las etapas del endurecimiento por precipitación (típico de los duraluminios).
a) Verdadero.
b) Falso.

14.8. Al ser las bandas de Lüders no deseables estéticamente, suele realizarse un envejecimiento tras la deformación para evitar que estas aparezcan en el procesado posterior.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.9. En relación con la zona de fluencia en un ensayo de tracción:
a) Las bandas de Lüders son consecuencia del envejecimiento tras la deformación.
b) La atmósfera de Cötrell puede eliminarse mediante una deformación del material (*skin pass*).
c) La zona de fluencia termina cuando las impurezas intersticiales se alejan por difusión de la zona traccionada de las dislocaciones.

14.10. La ecuación de Hollomon:
a) Describe el comportamiento del material en la región de deformación plástica no uniforme.
b) Tiene la forma $s = k \cdot e^n$.
c) Su parámetro k suele tener un valor del orden de 10 MPa para los metales.
d) Tiene la forma $\sigma = k \cdot \varepsilon^n$.

© Ediciones Paraninfo

14.11. La deformación real en la zona estrangulada de un material con coeficiente de endurecimiento por deformación de 0.15 es:
a) k.
b) 0.15.
c) < 0.15.
d) $0.15k$.

14.12. Un metal deformado en frío, respecto al mismo metal en estado de recocido:
a) Es menos duro.
b) Es menos dúctil.
c) Tiene menor límite elástico.
d) Posee las tres propiedades anteriores.

14.13. La resiliencia de un material:
a) Es la energía almacenada por unidad de volumen asociada a las dislocaciones.
b) Viene dada por $\frac{1}{2}E e_{LE}^2$.
c) Viene dada por $E\frac{\partial e}{\partial t}$.
d) Es la energía bajo la zona elástica de la curva de tracción.

14.14. En general, en un ensayo de tracción, los materiales metálicos con estructura CCC son más sensibles ante cambios de temperatura y de velocidad de deformación que los CCI.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.15. La dependencia del límite elástico con el tamaño de grano viene dada por:
a) $\sigma_{LE} = \sigma_i - (k/D)^{-1/2}$.
b) $\sigma_{LE} = \sigma_i + (k/D)^{1/2}$.
c) $\sigma_{LE} = \sigma_i + (k/D)^{-1/2}$.

14.16. Las siguientes sentencias relativas a la deformación plástica son correctas, excepto una:
a) La deformación plástica puede originarse por maclado.
b) La deformación plástica endurece el material.
c) La deformación plástica aumenta la ductilidad.
d) La deformación plástica suele ocurrir por deslizamiento de dislocaciones.

14.17. Con respecto a la ley de Schmid:
a) El esfuerzo tangencial crítico es fuertemente dependiente de la orientación del monocristal con respecto a la dirección de esfuerzo axial.
b) El esfuerzo tangencial crítico es independiente de la pureza del material.
c) Tiene la forma $\sigma = \tau \cos\theta \cos\phi$.
d) Permite llegar a deducir que $\sigma_{LE} \approx \dfrac{E}{2\pi(1+\upsilon)}$.

14.18. En relación al endurecimiento por deformación en frío como mecanismo de endurecimiento:
a) Únicamente es útil para materiales bifásicos.
b) La ductilidad del material disminuye.
c) Solo es adecuado si el material va a ser utilizado en entornos con alta temperatura.
d) El esfuerzo tangencial crítico producido es muy pequeño ya que $\Delta\tau_{DF} \approx \frac{1}{2}Gb/\sqrt{\delta_d}$.

14.19. Las dislocaciones entrecruzadas y las ancladas en los límites de grano producen un aumento de la dureza de los materiales.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.20. Una de las siguientes afirmaciones relativas al endurecimiento por solución sólida es incorrecta, indíquela:
a) Se da con átomos de soluto tanto mayores como menores que los átomos del disolvente.
b) Su contribución al esfuerzo tangencial para mover dislocaciones es $\Delta\tau_{SS} \propto G\sqrt{x}$.
c) La dureza que proporciona es mayor cuanto mayor es el espaciado entre átomos de soluto.

14.21. En relación a la ductilidad de un material, en general y en igualdad de otras condiciones, tienen mayor ductilidad los materiales metálicos de estructura cristalina con un mayor número de sistemas de deslizamientos.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.22. El endurecimiento por partículas dispersas es mayor cuanto:
a) Mayor sea la fracción volumétrica de partículas.
b) Menor sea el tamaño de las partículas.
c) Mayor sea la velocidad de deformación aplicada.
d) Menor sea $\Delta\tau_{DC}$ (relativo al corte de la partículas).

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

14.23. El valor del radio crítico de las partículas dispersas que hace de frontera entre el mecanismo de corte y el de Orowan es $r_c = G\,b^2/\gamma_E$.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.24. En relación a los mecanismos de endurecimiento de los materiales:
a) Por solución sólida, puede dar lugar a un material anisótropo por deformación de la estructura interna.
b) La precipitación dará lugar a peores propiedades con precipitados de forma redondeada.
c) Por deformación, puede afectar al acabado superficial del material.

14.25. En relación a la deformación plástica de aleaciones, elija la opción falsa:
a) La deformación plástica aumenta la ductilidad.
b) La deformación plástica suele ocurrir por deslizamiento de dislocaciones.
c) La deformación plástica puede originarse, con menor frecuencia, por maclado.

Avanzadas: Para contestar a las siguientes cuestiones deberá haber leído la Adenda de este capítulo.

14.26. El ensayo de dureza Vickers permite medir materiales más duros que el ensayo Brinell.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.27. La precarga empleada en los ensayos de dureza Rockwell permite eliminar las influencias de las condiciones superficiales de la probeta.
a) Verdadero.
b) Falso.

14.28. Una de las siglas siguientes no está relacionada con la expresión de la dureza de un metal:
a) HB.
b) HP.
c) HV.
d) HRC.

14.29. Los ensayos de dureza Brinell, Vickers y Rockwell se basan en una de las siguientes medidas:
a) Absorción de energía.
b) Resistencia a la abrasión.
c) Resistencia a la penetración.
d) Resistencia a la deformación elástica.

14.30. Para poder comparar el alargamiento a la rotura obtenido en un ensayo de tracción con probetas diferentes, estas deben tener la misma:
a) Relación carga/sección de la probeta.
b) Longitud calibrada.
c) Geometría de sus secciones transversales.
d) Relación longitud calibrada/sección de la probeta.

14.31. De las siguientes afirmaciones, referidas a la dureza Vickers, señale la que sea falsa:
a) Emplea un penetrador con forma de pirámide invertida.
b) Permite medir durezas mayores que el ensayo Brinell.
c) Solo son comparables los resultados de ensayos con la misma relación de carga.
d) Es un ensayo más empleado en investigación que en la industria.

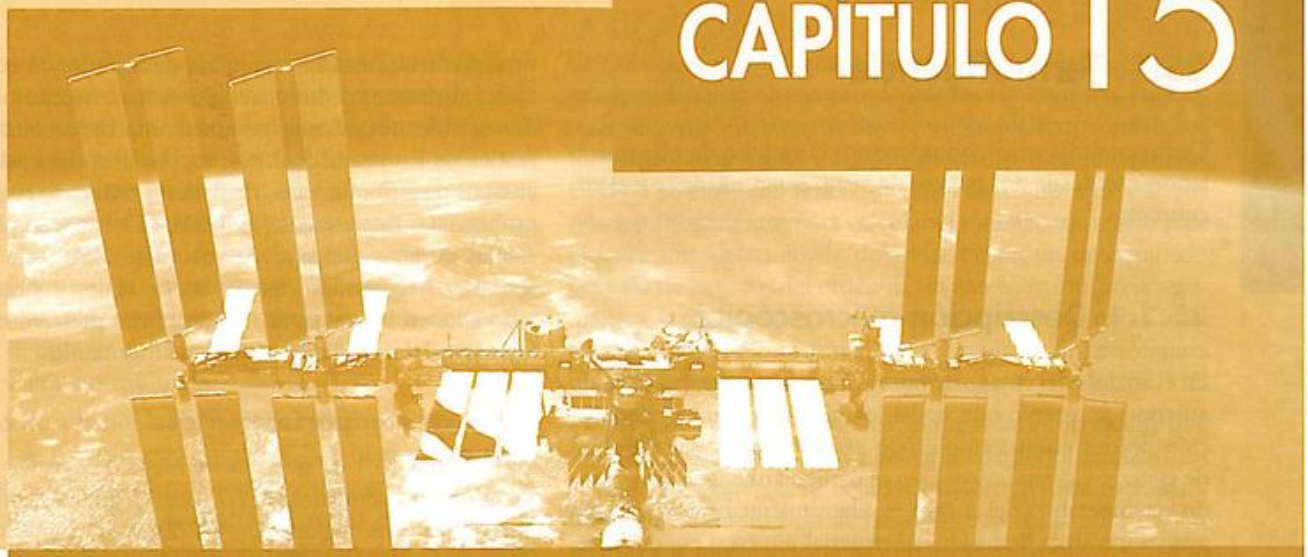
14.32. Una de las limitaciones del ensayo de dureza Brinell se debe a que:
a) No puede utilizarse con materiales blandos.
b) Se deforma el penetrador si el material ensayado es muy duro.
c) La superficie debe estar perfectamente pulida.

Solución de las preguntas tipo test

14.1. (b); **14.2.** (a); **14.3.** (b); **14.4.** (b); **14.5.** (b); **14.6.** (c); **14.7.** (b); **14.8.** (b); **14.9.** (b); **14.10.** (d); **14.11.** (b); **14.12.** (b); **14.13.** (d); **14.14.** (b); **14.15.** (b); **14.16.** (c); **14.17.** (d); **14.18.** (b); **14.19.** (a); **14.20.** (c); **14.21.** (a); **14.22.** (a); **14.23.** (a); **14.24.** (c); **14.25.** (a); **14.26.** (a); **14.27.** (a); **14.28.** (b); **14.29.** (c); **14.30.** (d); **14.31.** (c); **14.32.** (b).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 15



Propiedades mecánicas de los materiales

Termofluencia y viscoelasticidad

CONTENIDO

15.1. Termofluencia

15.2. Viscoelasticidad

RECURSOS DIGITALES

Nota 15.1. Mecanismos de termofluencia difusiva

Nota 15.2. Superplasticidad

Nota 15.3. Mecanismos de termofluencia dislocacional

Nota 15.4. Superaleaciones

Nota 15.5. Los modelos de Maxwell, de Kelvin-Voigt y Zener

Nota 15.6. La *silly putty*

Adenda: Ensayos mecánicos (III): Ensayo de termofluencia y ensayo de medida de la viscosidad

15.1. Termofluencia

Como en otros casos, abordaremos el estudio de este nuevo fenómeno desde dos puntos de vista: el *macroscópico* y el *microscópico*.

15.1.1. Descripción macroscópica

En el análisis del ensayo de tracción que hicimos en el capítulo anterior, se asumió que podía lograrse una correcta descripción de este ensayo empleando exclusivamente las variables de *esfuerzo* y *deformación*. Esto es particularmente cierto cuando la temperatura del ensayo es relativamente baja en relación a la temperatura de fusión del material. En estas condiciones, si durante un ensayo de tracción, al alcanzar determinado esfuerzo, se inmovilizan las mordazas, la muestra continuará sometida a dicho esfuerzo[1]. Si la muestra se descarga y, tras breve tiempo, se vuelve a someter a carga de nuevo, su deformación plástica se iniciará para el mismo esfuerzo al que se había interrumpido la carga. Por lo tanto, cada punto de la curva de esfuerzo-deformación, obtenida en un ensayo de tracción, relaciona la deformación producida en la muestra con un determinado esfuerzo aplicado, independientemente del tiempo durante el que la muestra soporta la carga. Un comportamiento diferente se observa, cuando los materiales son traccionados a alta temperatura (típicamente, por encima de $\sim 0.3 \cdot T_F$ en el caso de materiales metálicos, o por encima de $\sim 0.4\text{-}0.5 \cdot T_F$ en el caso de los cerámicos, siendo T_F la temperatura de fusión del material expresada en kélvines). Entonces, los materiales sufren una deformación permanente que varía con el tiempo y, además, la deformación aumenta sin que lo haga el esfuerzo aplicado (esto es, el material experimenta *fluencia*). Este fenómeno es conocido como **termofluencia**[2] y tiene lugar con esfuerzos inferiores al límite elástico del material medido a la misma temperatura. Como veremos en el Apartado 15.2, los materiales poliméricos también pueden experimentar el fenómeno de termofluencia, aunque con características algo singulares.

Conviene, finalmente, hacer una observación acerca de la naturaleza de las magnitudes que van a emplearse. A nivel industrial y con máquinas de ensayo elementales, suelen emplearse cargas constantes en lugar de esfuerzos reales constantes, por lo que las variables ingenieriles serían las adecuadas para describir dichas situaciones. No obstante, cuando se pretende relacionar los resultados de los ensayos con propiedades intrínsecas de los materiales se hace necesario el empleo de variables reales, que permiten una mejor interpretación teórica de los resultados[3]. Como, por otra parte, durante los ensayos de termofluencia, no suelen producirse cuellos en las probetas, las Expresiones (13.12a) o (13.12b) son plenamente válidas durante el ensayo, lo que quiere decir que es posible convertir magnitudes ingenieriles en reales y viceversa. Por todo ello, en lo que sigue, emplearemos preferentemente esfuerzos y deformaciones reales y no ingenieriles.

Mapa de comportamientos

En la Figura 15.1, se muestra un mapa de *esfuerzo real* frente a *temperatura normalizada* (T/T_F), en el que se delimitan cualitativamente las regiones de los distintos comportamientos: *elástico*, *plástico* y *termofluente*. A diferencia de lo que sucede con un diagrama de fases, las líneas que delimitan las distintas regiones no han de entenderse en sentido matemático estricto, pues representan transiciones más o menos graduales de las regiones limítrofes. Las magnitudes $\tilde{\sigma}_F$ o σ_{LE} varían con la temperatura; sin embargo, el hecho de que, en la Figura 15.1, aparezcan como líneas horizontales en todo el dominio de temperaturas pudiera hacer pensar, erróneamente, que son constantes. Esta aparente constancia se debe a que la dependencia térmica no es muy fuerte y queda enmascarada por la escala logarítmica con la que se representa el eje Y.

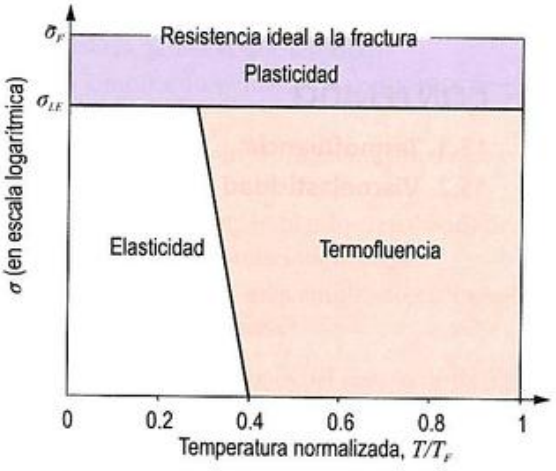


Figura 15.1. Mapa de esfuerzo frente a temperatura normalizada mostrando los diferentes dominios de comportamiento. El valor de la resistencia ideal a la fractura del material corresponde al valor de $\tilde{\sigma}_F$, que se calcula mediante la Expresión (14.1).

[1] En realidad, el esfuerzo puede disminuir ligeramente en los materiales metálicos debido a su condición *anelástica* y puede disminuir algo más intensamente si el material es polimérico debido a otras razones, como se verá en este capítulo. En cualquier caso, el fenómeno se conoce siempre con el nombre de *relajación de esfuerzos*.

[2] *Creep*, en inglés.

[3] Lo cierto es que, para pequeñas deformaciones, en torno al 1 %, en los ensayos de termofluencia, los resultados obtenidos difieren poco empleando variables reales o ingenieriles. Pero si la deformación alcanza valores elevados, por ejemplo un 20 %, el esfuerzo real sería 1.2 veces el ingenieril (recuérdese que $\sigma = s\,(1+e)$), variación nada despreciable. En este caso, los valores ingenieriles no sirven para modelar los micromecanismos y la notación real se vuelve imprescindible.

© Ediciones Paraninfo

El alargamiento que experimenta una determinada pieza que sufre termofluencia puede producir una indeseable pérdida de la tolerancia dimensional o, incluso, llevar a la ruptura catastrófica. Un buen ejemplo lo constituye la termofluencia que sufren los álabes de la turbina de un motor de reacción, debido a las hostiles temperaturas a las que se ven sometidos y a los grandes esfuerzos que soportan. Otros ejemplos en los que la termofluencia ha de tenerse presente pueden ser las calderas de vapor a alta presión, la camisa del combustible nuclear de un reactor, o los ladrillos cerámicos refractarios, entre otros muchos.

Para conocer mejor la respuesta a la termofluencia de los materiales, se realizan esencialmente dos tipos de ensayos. El primero, que denominaremos sencillamente **ensayo de termofluencia**, trata de encontrar el ritmo o velocidad de deformación por termofluencia en una serie de experiencias realizadas bajo diferentes combinaciones de temperatura y carga. Para un mismo esfuerzo, se realizan varios ensayos con diferentes temperaturas y, para una misma temperatura, se realizan varias experiencias variando el esfuerzo. Con los resultados obtenidos, pueden completarse con exactitud los mapas de comportamiento para cada material. Habitualmente, en este tipo de ensayos, las muestras no llegan a sufrir la rotura ya que se interrumpe el ensayo, pues lo relevante es cuánto se alarga la muestra y con qué ritmo lo hace. Esto es muy importante en aplicaciones en las que una pequeña deformación de las piezas puede producir el fallo del equipo, como la deformación de los álabes de una turbina, que puede provocar que estos rocen con la parte fija de la misma (estátor), produciendo su rotura.

El segundo tipo de ensayo de termofluencia es conocido como **ensayo de rotura por termofluencia** y, en él, la muestra es sometida a esfuerzos y temperaturas superiores para acelerar y provocar su fallo. Tal información puede ser usada para estimar la durabilidad a corto plazo de las piezas sometidas a condiciones muy hostiles (como, por ejemplo, los álabes de la turbina de un motor de reacción) o para ser extrapolada[1] a condiciones no tan hostiles, en las que imperen temperaturas y esfuerzos algo menores (como las que soportan los álabes del compresor del anteriormente mencionado motor a reacción, o los de la turbina de una planta de energía).

La diferenciación entre varios tipos de ensayos no es arbitraria. La escala de tiempo juega un papel primordial: los ensayos del primer tipo, encaminados a obtener el ritmo de deformación termofluente, resultan ensayos costosos y largos (pueden llegar hasta el orden de las 10^5 h, unos 11 años), mientras que los ensayos de rotura se realizan a esfuerzos mayores y tienen una duración menor, si bien la deformación no se mide con tanta exactitud. Otros tipos de ensayos pueden programarse para calcular el esfuerzo necesario para obtener una determinada deformación en un determinado periodo de tiempo (del orden de un año en la industria aeronáutica, o de diez años, en plantas de energía), o para medir el tiempo hasta alcanzar una determinada deformación para un determinado esfuerzo y temperatura.

En este capítulo, solo nos interesa la información que puede ser obtenida a través del primer tipo de ensayos. En el capítulo siguiente, se analizará la información extraída a través del segundo tipo de ensayos, esto es, la información relativa a la rotura y degradación de los materiales por efecto de la termofluencia.

Etapas del comportamiento termofluente

Un *ensayo de termofluencia* (esto es, del primer tipo de los mencionados) puede realizarse con muestras que son traccionadas o comprimidas mediante cargas fijas colgantes, en tanto que son calentadas por hornos envolventes, tal como se esquematiza en la Figura 15.2 (encontrará más detalles sobre este ensayo en la Adenda al final de este capítulo).

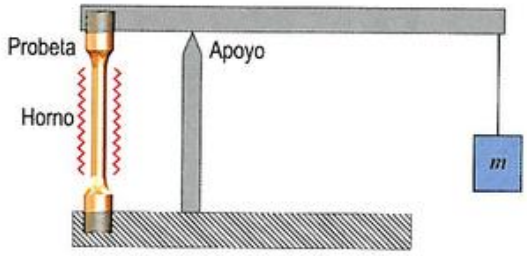


Figura 15.2. Esquema del dispositivo experimental que permite realizar un ensayo de termofluencia de tracción.

El empleo de una carga fija basta para que se mantenga constante el esfuerzo ingenieril aplicado a la muestra, pero no el real. Por esta razón, se han desarrollado también sistemas que, ya sea por control mecánico o electrónico, garantizan que el esfuerzo real se mantiene constante. Las curvas (ε-t) obtenidas bajo estas dos modalidades de ensayo no coinciden cuantitativamente, pero sí en su forma cualitativa.

Por ejemplo, la curva superior de la Figura 15.3 se ha trazado con los datos obtenidos de la deformación real frente al tiempo de una muestra que ha sido sometida a un ensayo de termofluencia típico, prolongado hasta la rotura. Procesando numéricamente los datos de (ε-t), se ha obtenido la curva de la velocidad de deformación frente al tiempo ($\dot{\varepsilon}$-t), que se muestra en la parte inferior de la misma Figura 15.3.

[1] La importancia de la extrapolación de resultados en el fenómeno de termofluencia es muy grande. Debe considerarse que la duración de cada ensayo puede llegar a ser extraordinariamente larga, por lo que caracterizar un material abarcando todo el rango de temperaturas y esfuerzos supone un gran consumo de tiempo. Como se verá en el siguiente capítulo, existen importantes técnicas de extrapolación, entre las que cabe destacar el empleo del llamado *parámetro de Larson-Miller*, que intenta aglutinar en una sola variable la influencia de la temperatura y del tiempo.

© Ediciones Paraninfo

Como puede verse, las dos curvas evidencian la sucesión de tres etapas bien diferenciadas. Como ahora explicaremos, la diferente modalidad de ensayo no altera cualitativamente la forma de estas curvas, pero sí influye en la extensión de cada etapa y en la cuantía y velocidad de los cambios que en ellas se producen.

Sea cual sea la modalidad del ensayo, la termofluencia comienza con una deformación elástica «instantánea», ε_I, que se produce justo al aplicar la carga. Después, sigue una fluencia en la que la velocidad de deformación ($\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt$) disminuye con el tiempo; es la etapa que se denomina **etapa primaria**. En un ensayo *bajo esfuerzo ingenieril constante* (esto es, *bajo carga constante*), a la etapa primaria le sigue una **etapa secundaria**, que puede ser muy breve y en la que la velocidad de deformación se mantiene aproximadamente constante, y termina con una **etapa terciaria**, caracterizada por una fuerte subida de la velocidad de deformación. En cambio, si el ensayo es realizado *bajo esfuerzo real constante*, entonces, la *etapa secundaria* puede llegar a ser muy amplia (se habla incluso de un **régimen estacionario**), y la etapa terciaria se caracterizará por un ascenso muy ligero de la velocidad de deformación, a veces imperceptible, hasta la rotura.

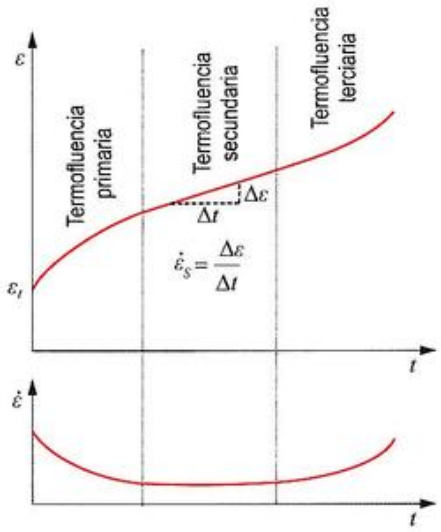


Figura 15.3. Evolución de la deformación real durante un ensayo típico de termofluencia, realizado a temperatura por encima de $0.4 \cdot T_F$. La velocidad de deformación por termofluencia calculada se representa en la parte inferior.

La razón de esta diferencia de comportamientos se debe a que, en un ensayo a carga constante, el esfuerzo sobre la probeta crece gradualmente a medida que la sección de la muestra disminuye, lo que provoca un temprano aumento de la velocidad de deformación por termofluencia que conducirá a la rotura. Como, en la modalidad de ensayo bajo esfuerzo real constante, el esfuerzo que soporta la probeta no cambia, se comprende que la velocidad llegue a estacionarse en el valor $\dot{\varepsilon}_S$, la denominada **velocidad de termofluencia estacionaria**. La irrupción de la etapa terciaria, en la que la velocidad de termofluencia se acelera, se explica entonces, principalmente por la formación de fisuras y cavidades internas[1], que hacen que el esfuerzo real local aumente. Sea cual sea el caso, debido al aumento del esfuerzo que se produce en esta tercera etapa, puede llegar a tener lugar una auténtica deformación plástica, que es la reflejada en la parte superior de los mapas de comportamiento. A pesar de que en la modalidad de ensayo a carga constante no se alcanza un verdadero régimen estacionario, también es posible inferir el valor de $\dot{\varepsilon}_S$. Ello se debe a que $\dot{\varepsilon}_S$ coincide con el valor mínimo de la velocidad de deformación, dato que siempre puede ser calculado.

La influencia de la temperatura y del esfuerzo aplicado es enorme en este fenómeno, y pequeñas variaciones de estos se traducen en cambios muy importantes en el aspecto de las curvas de termofluencia, según se muestra esquemáticamente en la Figura 15.4.

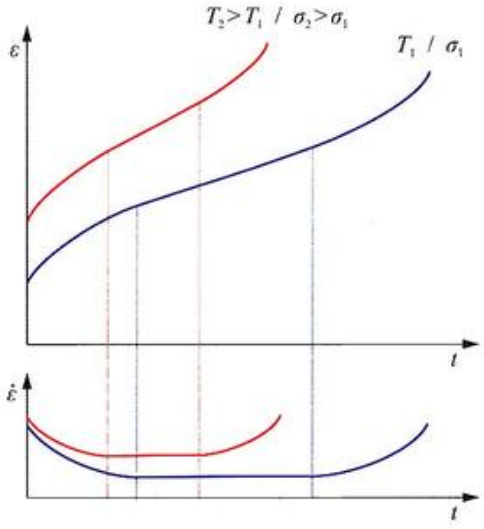


Figura 15.4. Influencia del aumento del esfuerzo y/o de la temperatura sobre las curvas *deformación-tiempo* y *velocidad de deformación-tiempo* en ensayos de termofluencia.

Tanto si el ensayo se ha realizado *a esfuerzo ingenieril constante* o *a esfuerzo real constante*, el comportamiento de las curvas deformación-tiempo puede describirse correctamente a través de una función del tipo:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_I + \varepsilon_E(t) + \varepsilon_A(t) \qquad (15.1)$$

[1] Aunque también puede deberse a otras razones: la existencia de inestabilidades mecánicas, la aparición de una zona estrangulada o de inestabilidad microestructural causada por el comienzo de la recristalización y/o el engrosamiento de grano.

© Ediciones Paraninfo

donde el parámetro ε_I representa la deformación *instantánea* de naturaleza elástica y los otros dos términos corresponden a la evolución del *endurecimiento*, $\varepsilon_E(t)$, y del *ablandamiento*, $\varepsilon_A(t)$, que experimenta el material durante el ensayo. De este modo, la termofluencia, que supone una deformación a alta temperatura, puede ser entendida como una pugna entre el *endurecimiento por deformación* y el *ablandamiento real* (causado por fenómenos de *recuperación* y/o *recristalización* dinámicas) o *aparente* (causado por aspectos puramente geométricos o fisuras internas). Si designamos como $\dot{\varepsilon}_E(t)$ al ritmo de endurecimiento y como $\dot{\varepsilon}_A(t)$ al ritmo de ablandamiento, las tres etapas de la termofluencia pueden ser entonces caracterizadas matemáticamente como $\dot{\varepsilon}_E > \dot{\varepsilon}_A$, $\dot{\varepsilon}_E \approx \dot{\varepsilon}_A$ y $\dot{\varepsilon}_E < \dot{\varepsilon}_A$, respectivamente. Sea cual sea la modalidad del ensayo (a esfuerzo ingenieril o real constante), sucede que en la primera etapa, el endurecimiento vence sobre el ablandamiento y la velocidad de deformación por termofluencia se frena. En la segunda, en cambio, ambos ritmos se compensan y la velocidad de deformación llega a ser aproximadamente constante. En la etapa tercera, el ritmo de ablandamiento del material supera al de endurecimiento (muy claramente en la modalidad de esfuerzo ingenieril constante, y solo ligeramente en el caso de que el ensayo se realice a esfuerzo real constante), de modo que la velocidad de deformación por termofluencia aumenta. Esto es así debido a que, cuando el ensayo se realiza a carga constante, al ablandamiento debido al crecimiento de grano, la formación de microfisuras, de microporos, etc., se superpone una contribución de tipo *geométrico* causada por la reducción acumulada de la sección resistente del material.

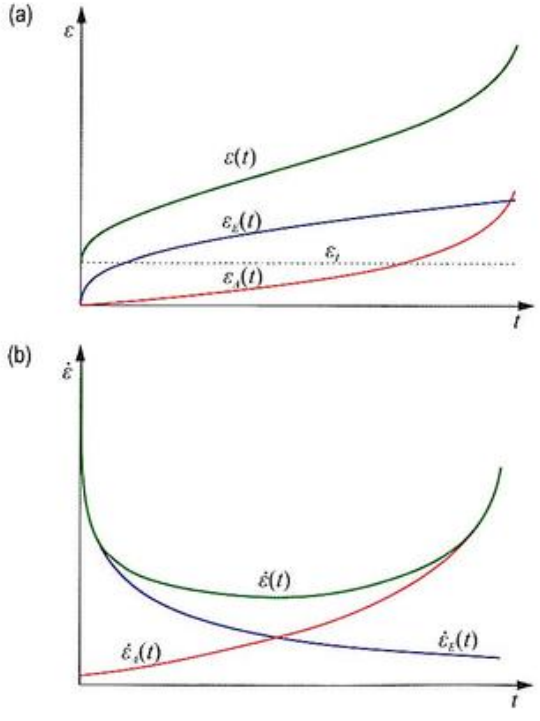


Figura 15.5. Obtención de las curvas de evolución (a) de la deformación y (b) de la velocidad de deformación (eje Y en escala logarítmica), obtenidas en un ensayo de termofluencia realizado con esfuerzo ingenieril constante en una muestra policristalina, a partir de la suma de sus contribuciones.

La Figura 15.5 ofrece una interpretación gráfica de la Expresión (15.1) y de su derivada.

Se han propuesto diversas funciones para modelar los términos $\varepsilon_E(t)$ y $\varepsilon_A(t)$. El Ejercicio resuelto 15.1 trata sobre una de ellas.

Ejercicio resuelto 15.1

De forma general, para la descripción de la evolución de la deformación por termofluencia se ha propuesto la función:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_I + \theta_1\left[1-\exp\left(-\theta_2 t\right)\right] + \theta_3\left[\exp\left(\theta_4 t\right)-1\right]$$

denominada *proyección* θ, y en la cual θ_1, θ_2, θ_3 y θ_4 son parámetros.

a) Deduzca, a partir de ella, una expresión analítica que permita calcular el valor de $\dot{\varepsilon}_S$.

b) Demuestre que, siempre que $\theta_4\, t \ll 1$, dicha expresión se simplifica a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_I + \theta_1\left[1-\exp\left(-\theta_2 t\right)\right] + \dot{\varepsilon}_S t$$

c) Discuta si es correcto identificar los términos $\theta_1[1-\exp(-\theta_2 t)]$ y $\theta_3[\exp(-\theta_4 t)-1]$ con las funciones $\varepsilon_E(t)$ y $\varepsilon_A(t)$, respectivamente, que figuran en la Expresión (15.1).

La variedad de funciones propuestas es una consecuencia del carácter complejo de este problema. Debe tenerse en cuenta que del endurecimiento del material siempre son responsables las dislocaciones (endurecimiento por deformación), pero del ablandamiento, como veremos en la descripción microscópica del fenómeno, pueden no serlo, porque también la difusión, fuertemente estimulada por las altas temperaturas y los largos tiempos de exposición, puede llegar a cobrar gran importancia. A todo ello se añaden los efectos que suponen ablandamiento aparente, a los que antes hemos aludido.

Régimen estacionario

Son muchas las aplicaciones que tienen como parámetro de diseño el ritmo de deformación durante el régimen estacionario de la termofluencia. Como este ritmo de deformación se ve acelerado tanto por la temperatura como por el esfuerzo, una ecuación fenomenológica muy útil, que resume los

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

datos de gráficas reales del tipo de las de la Figura 15.4, es la ecuación conocida como **ley potencial de la termofluencia**:

$$\dot{\varepsilon}_S = A^* \sigma^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \qquad (15.2)$$

en la que $\dot{\varepsilon}_S$ representa la velocidad o ritmo de deformación en la etapa secundaria de la termofluencia (o el valor mínimo de este ritmo si no llega a establecerse un régimen estacionario) y A^*, m y Q_C son constantes características de cada material. El término exponencial es el ubicuo *factor de Arrhenius*. Su presencia significa que el fenómeno de termofluencia está activado térmicamente y que, de alguna manera, como veremos en detalle en la descripción microscópica, la difusión atómica tiene que estar involucrada en el proceso. El exponente m (*exponente de termofluencia*) suele tomar valores comprendidos entre 1 y 6, lo que pone de manifiesto la importancia del esfuerzo aplicado en el ritmo de deformación. Por último, la energía de activación, Q_C, resulta ser del orden de la *energía de autodifusión* del material[6].

La Expresión (15.2), no obstante, puede reescribirse de manera más conveniente como sigue:

$$\dot{\varepsilon}_S = A\left(\frac{\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right)^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \qquad (15.3)$$

donde se ha introducido el valor de la resistencia ideal del material, $\tilde{\sigma}_F$, con el fin de que el cociente $(\sigma/\tilde{\sigma}_F)$ sea adimensional y el factor A no tenga extrañas dimensiones[7].

Aunque hemos dicho que m y Q_C son constantes para un determinado material, lo cierto es que los ensayos realizados sobre muestras policristalinas de muchos metales puros permiten concluir que no lo son, sino que varían dependiendo de las condiciones de esfuerzo y temperatura en las que se realiza el ensayo.

La Figura 15.6 constituye una excelente síntesis de las conclusiones a las que se ha llegado; el gráfico se denomina **mapa de mecanismos de deformación**, por razones que se entenderán más adelante. En dicho mapa, se representan el esfuerzo normalizado $(\sigma/\tilde{\sigma}_F)$ frente a la temperatura normalizada (T/T_F), estableciendo zonas con similares valores de m y Q_C. En la gran mayoría de los casos, el mapa refleja claramente las zonas de comportamientos elástico y plástico que se han estudiado en los capítulos anteriores. Para la zona plástica, m toma valores muy altos, en torno a 100, lo que da lugar a altas velocidades de deformación.

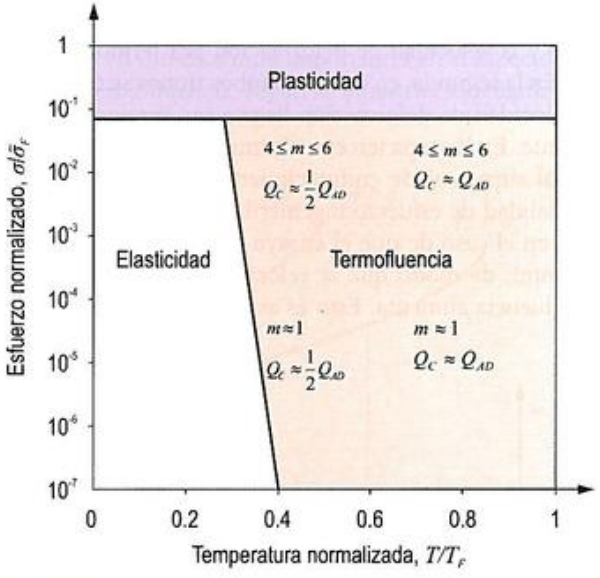


Figura 15.6. Mapa esfuerzo-temperatura normalizados con indicación de los valores característicos de los parámetros que intervienen en la ley potencial que describe la deformación en el régimen estacionario de la termofluencia. Las zonas diferenciadas en la región de comportamiento termofluente se indican de modo muy orientativo, pues su extensión depende muy significativamente del material y de su microestructura.

El comportamiento a termofluencia descrito en la Figura 15.6 puede resumirse con la Tabla 15.1. Los valores de m y Q_C son válidos para los intervalos de temperatura indicados, aunque, en primera aproximación, pueda suponerse una frontera alrededor del valor intermedio $T/T_F = 0.55$.

Estas transiciones en los valores de m y Q_C, que, en la práctica, son transiciones graduales (vea el Ejercicio resuelto 15.2), se explican si se considera la existencia de diferentes mecanismos internos que determinan el comportamiento a termofluencia, algunos de los cuales serán analizados en el Apartado 15.1.2. Baste ahora con saber que variaciones en los valores de m y/o de Q_C significan cambios de los mecanismos actuantes.

[6] El cálculo de la energía de activación y la dependencia de la velocidad de deformación con la temperatura puede comprobarse experimentalmente en un ensayo en el que, una vez alcanzado el régimen estacionario y calculado el valor de $\dot{\varepsilon}_S$, se varía la temperatura del horno en unas decenas de grados y, de nuevo, una vez estabilizada la deformación, vuelve a medirse la velocidad de deformación. La energía de activación del proceso puede entonces calcularse según $Q_c = (R \ln(\dot{\varepsilon}_1/\dot{\varepsilon}_2))/(T_2^{-1} - T_1^{-1})$.

[7] Como en otras ocasiones, operativamente, la Expresión (15.2) no entraña ningún problema. Pero si, como suele ser habitual, m toma un valor no entero, A debería tener unas dimensiones (unidades) bastantes extrañas. La Expresión (15.3) resuelve este inconveniente. Con el mismo objetivo, la mayoría de los autores emplean E o G en lugar de $\tilde{\sigma}_F$. Dado que, desde el punto de vista práctico, las tres magnitudes tienen las mismas unidades (Pa), cualquier opción es igualmente válida. A favor de $\tilde{\sigma}_F$ está el hecho de que empleándola, los valores del eje Y se mueven en el intervalo de 0 a 1, al igual que el eje X. Su principal inconveniente es que el modelo para calcular la resistencia ideal de los materiales no es único, y esta no puede determinarse empíricamente. También podría normalizarse con el límite elástico, σ_{LE}, pero las muchas incertidumbres que plantea la determinación de esta magnitud lo desaconsejan.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 15.1. Valores característicos de los parámetros de termofluencia que intervienen en la Expresión (15.3), en función de la temperatura y del esfuerzo de ensayo. (El concepto de esfuerzo grande o pequeño depende mucho del material considerado).

Temperatura de ensayo	Esfuerzos pequeños	Esfuerzos grandes
$0.3T_F < T \leq 0.4T_F$	$m \approx 1$ $Q_C \approx \frac{1}{2}Q_{AD}$	$4 \leq m \leq 6$ $Q_C \approx \frac{1}{2}Q_{AD}$
$T \geq 0.7T_F$	$m \approx 1$ $Q_C \approx Q_{AD}$	$4 \leq m \leq 6$ $Q_C \approx Q_{AD}$

Ejercicio resuelto 15.2

Proponga una expresión teórica que describa la transición de valores que se observa en la energía de activación de la termofluencia, Q_C, de acuerdo con la información contenida en la Tabla 15.1.

Además de la nada deseable variabilidad de m y Q_C, la ley potencial expresada en la Expresión (15.3) tampoco es la más adecuada en todo el rango posible de esfuerzos; si estos son demasiado elevados ($\sigma/\tilde{\sigma}_F > 0.02$), entonces, el ritmo de termofluencia estacionario se describe mejor por la ecuación:

$$\dot{\varepsilon}_S = A' \exp\left(\frac{\beta\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right) \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \qquad (15.4)$$

que es conocida como **ley exponencial de la termofluencia**[x].

Es posible, no obstante, proponer una expresión más general que abarque los rangos de esfuerzos pequeños y grandes. Dicha ecuación es de la forma siguiente:

$$\dot{\varepsilon}_S = A' \left[\operatorname{senh}\left(\frac{\alpha\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right)\right]^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) \qquad (15.5)$$

que puede denominarse **ley hiperbólica de la termofluencia**[y]. Puede comprobarse (vea el Ejercicio resuelto 15.3) que la ecuación anterior es equivalente a la Expresión (15.3) cuando $\alpha\sigma < 0.8\tilde{\sigma}_F$, mientras que se iguala con la de la Expresión (15.4) cuando $\alpha\sigma > 1.2\tilde{\sigma}_F$. Asimismo, es relativamente fácil de comprobar que α, m y β están ligadas a través de la relación $\beta = \alpha \cdot m$.

La mayoría de los modelos teóricos para termofluencia secundaria predicen usualmente ecuaciones del tipo potencial, Expresión (15.3), siendo m y A dependientes del mecanismo concreto de deformación operante. Algunos pocos modelos predicen leyes exponenciales, Expresión (15.4), pero son prácticamente inexistentes los que predicen una ecuación hiperbólica como la de la Expresión (15.5). Por ello, esta última ecuación suele aceptarse como una aproximación semiempírica que ajusta razonablemente bien con el comportamiento observado.

Ejercicio resuelto 15.3

Una ecuación propuesta para modelar la velocidad de deformación secundaria, con similares virtudes que la Expresión (15.5), es la siguiente:

$$\dot{\varepsilon}_S = A'' \left[\exp\left(\frac{\alpha\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right) - 1\right]^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right)$$

Demuestre que esta expresión es formalmente equivalente a la Expresión (15.3) cuando $\alpha\sigma \ll \tilde{\sigma}_F$, y a la Expresión (15.4) cuando $\alpha\sigma \gg \tilde{\sigma}_F$.

15.1.2. Descripción microscópica

En este apartado, describiremos los micromecanismos que hacen posible la deformación característica durante la etapa secundaria. Veremos cómo los valores de los parámetros que intervienen en la Expresión (15.3), reflejados en el mapa de mecanismos de deformación, adquieren ahora sentido en función de la temperatura y del esfuerzo del ensayo, pues estos determinan qué mecanismo es el dominante.

En todos los casos, el aumento de la temperatura y/o del esfuerzo favorece la deformación pues ayuda a vencer las barreras que la mantienen impedida, bien poniendo de nuevo en movimiento a las dislocaciones inmovilizadas, o bien deformando al material en su conjunto, lentamente, átomo a átomo, mediante difusión atómica. (Las dos vías mencionadas pueden entenderse como dos formas de ablandamiento del material). Esta es la razón por la que los mecanismos de termofluencia se clasifican en dos grupos, *dislocacionales* o *difusivos*, dependiendo de si intervienen o no las dislocaciones, pues, de una u otra manera, la difusión siempre está presente. A continuación, analizaremos ambos tipos.

[x] En la bibliografía inglesa, aparece, a menudo, como *creep exponential law* o *creep power-breakdown law*.

[y] También conocida como *ley GST*, en honor a los investigadores Garofalo, Sellars y Tegart.

© Ediciones Paraninfo

Termofluencia por difusión

Cuando la termofluencia está controlada por mecanismos difusivos, esta resulta fuertemente dependiente de la temperatura y puede tener lugar con esfuerzos relativamente bajos. Pero ¿es posible que un cristal sometido a carga cambie lentamente sus dimensiones gracias exclusivamente al movimiento difusivo de sus átomos, sin el concurso de las dislocaciones? La respuesta es afirmativa y los mecanismos posibles se denominan **termofluencia de Nabarro-Herring** y **termofluencia de Coble**.

Una posible interpretación del *micromecanismo de Nabarro-Herring* se muestra en la Figura 15.7. En la Figura 15.7a se representa un bloque monocristalino sometido a un ensayo de termofluencia de tracción uniaxial. Como consecuencia del esfuerzo aplicado, se generarán vacantes extra en las caras sometidas a tracción (bases), allí donde el volumen asociado a cada átomo se ve incrementado y la energía de activación para la formación se ve disminuida. Dichas vacantes difundirán hacia las caras sometidas a una compresión inducida (caras laterales). Este flujo de vacantes provocará, a su vez, un flujo de átomos en sentido contrario. Estos flujos y contraflujos hacen posible la deformación del bloque, que como consecuencia de ello, se estira. En la Figura 15.7b se representa el mismo mecanismo mientras actúa en una muestra policristalina sometida al mismo ensayo de termofluencia. En este caso, además de los flujos de vacantes y átomos por el interior de los granos, la continuidad entre los mismos exige que, simultáneamente, se produzcan deslizamientos relativos entre granos colindantes.

Un estudio detallado del mecanismo de Nabarro-Herring (vea la Nota 15.1) permite concluir que el exponente de termofluencia debe tomar valores típicos en torno a la unidad, $m \approx 1$; esto es, la velocidad de deformación varía linealmente con el esfuerzo (lo que se denomina *flujo viscoso*), además de que $Q_c \approx Q_{AD}$, y que el coeficiente A de la Expresión (15.3) puede expresarse como:

$$A = K_1 \frac{\tilde{\sigma}_F D^0_{AD} \Omega}{D^2 k_B T} \tag{15.6}$$

donde K_1 es una constante (con valor en torno a 10), $\tilde{\sigma}_F$ es la resistencia ideal a la fractura del material, D es el tamaño medio de grano, Ω es el volumen atómico (el volumen asociado a cada átomo en el sólido) y D^0_{AD}, el factor preexponencial de la autodifusividad en el sólido (Capítulo 7).

A partir de todo lo anterior, puede decirse que este mecanismo tiene escasa dependencia del esfuerzo aplicado ($m = 1$) y, por el contrario, una dependencia cuadrática con el inverso del tamaño de grano, haciendo que la velocidad de deformación decrezca a medida que el tamaño de grano aumenta. Dado que para superar la elevada barrera de energía necesaria para la difusión en volumen son necesarios valores altos de temperatura, este mecanismo solo será dominante a muy altas temperaturas.

A menores temperaturas, cuando la agitación térmica de los átomos es menos intensa, resulta más operativo *el mecanismo de termofluencia de Coble*. La difusión tiene lugar con

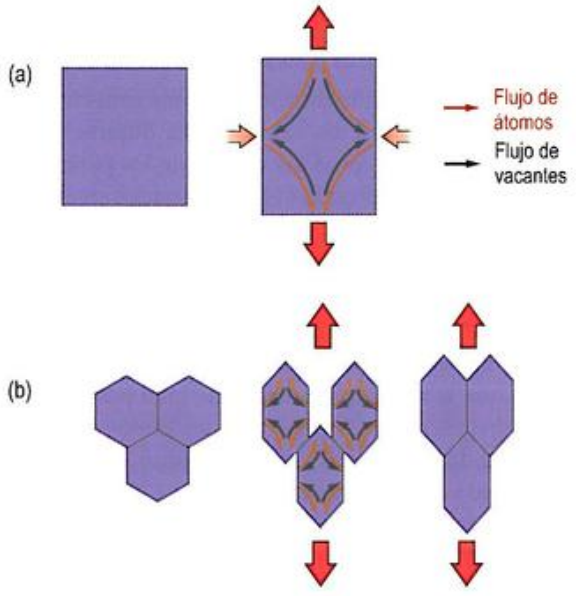


Figura 15.7. *Mecanismo de Nabarro-Herring* que actúa durante un ensayo de termofluencia de tracción en: (a) una muestra monocristalina, donde se indica también el esfuerzo de compresión inducido, y (b) una muestra policristalina. En (b), los flujos difusivos y el deslizamiento de granos tienen lugar simultáneamente.

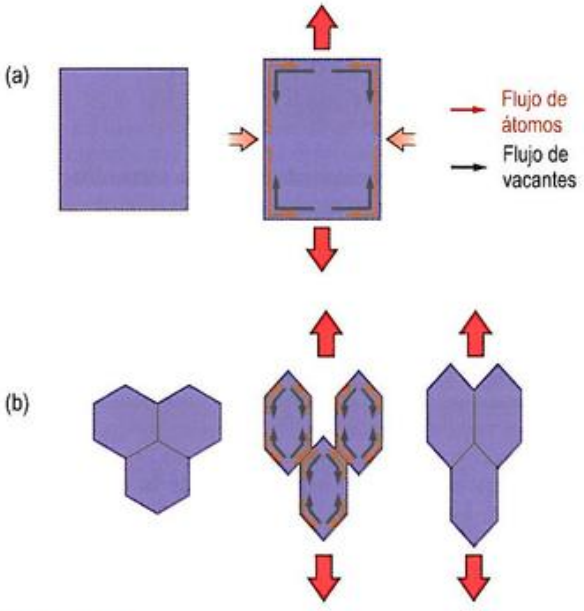


Figura 15.8. *Mecanismo de Coble* mientras actúa durante un ensayo de termofluencia de tracción en: (a) una muestra monocristalina, donde se muestra también el esfuerzo de compresión inducido, y (b) una muestra policristalina. En (b), los flujos difusivos y el deslizamiento relativo de granos tienen lugar simultáneamente.

© Ediciones Paraninfo

más baja energía de activación, preferentemente por caminos a través de los límites de grano (Figura 15.8), por lo que resulta de mayor trascendencia en materiales con grano muy fino. De nuevo, el valor de m resulta ser igual a la unidad (vea la Nota 15.1), en cambio, $Q_C \approx \frac{1}{2} Q_{AD}$ (de acuerdo con lo dicho en el Capítulo 7, la energía de activación de la difusión a través de los límites de granos es del orden de la mitad de la necesaria para la autodifusión) y el coeficiente A de la Expresión (15.3) viene dado por:

$$A = K_2 \frac{\tilde{\sigma}_F D^0_{LG} \Omega \delta}{D^3 k_B T} \qquad (15.7)$$

donde K_2 es una constante (~40), D^0_{LG} es el factor preexponencial de la difusión a través de los límites de grano y δ es el ancho del límite de grano.

A partir de lo anterior, puede decirse que el mecanismo de Coble tiene una dependencia inversa con el tamaño de grano, más fuerte que la del mecanismo de Nabarro-Herring (cúbica frente a cuadrática), y, dado que la energía de activación necesaria es menor, ocurrirá a esfuerzos y temperaturas menores, si bien sigue siendo, aunque menos, dependiente de esta.

Se ha visto que, a medida que los granos cambian su forma como consecuencia de cualquiera de los mecanismos de termofluencia anteriores, se hace necesario el deslizamiento relativo de granos colindantes para poder mantener una continuidad en los límites de grano. Un tipo particular de esta modalidad de termofluencia es la responsable del comportamiento denominado **superplástico** de algunas aleaciones metálicas. Esta propiedad, la **superplasticidad** (Nota 15.2), les permite experimentar deformaciones plásticas uniformes extremadamente grandes (de hasta el 8 000 %) sin formación de estrangulamiento. (En cierto modo, como veremos, estas aleaciones se comportan como lo hacen los termoplásticos y los vidrios en estado viscoso). A diferencia de lo descrito para los mecanismos difusivos, durante la deformación superplástica, los granos permanecen equiaxiales; no se deforman, deslizan y rotan unos respecto a otros, como se ilustra en la Figura 15.9.

Para que el mecanismo descrito en la Figura 15.9 pueda ser responsable de las grandes deformaciones anteriormente mencionadas, el comportamiento superplástico requiere un tamaño de grano suficientemente pequeño (por lo general, inferior a 10 μm). De este modo, las deformaciones requeridas pueden acomodarse con pequeños desplazamientos de los muchos granos del material. Por otra parte, la temperatura del proceso ha de ser mayor que $0.5 \cdot T_F$, y la velocidad de deformación suele rondar los $10^{-3}\,s^{-1}$, requiriéndose esfuerzos tales que $\sigma/\tilde{\sigma}_F$ se sitúe en torno a 10^{-5} - 10^{-3}. Todo lo anterior situaría a este fenómeno, aproximadamente, en la frontera entre los mecanismos difusivos y dislocacionales en un mapa de comportamiento de termofluencia, pero los micromecanismos operantes son distintos. No obstante, los procesos difusivos y dislocacionales son también apelados para describir los mecanismos que explican la superplasticidad.

Termofluencia por movimiento de dislocaciones

Ya sabemos que los materiales metálicos y cerámicos, el flujo plástico cesa en cuanto el movimiento de las dislocaciones que contienen se ve impedido. Las barreras y obstáculos para las dislocaciones —partículas, átomos disueltos y otras dislocaciones, entre otros— representan obstáculos muy eficientes a bajas temperaturas, pero dejan de serlo cuando la temperatura aumenta. La razón de ello es la irrupción de algún mecanismo controlado térmicamente que nuevamente hace posible el movimiento de las dislocaciones. Esta movilidad es clave porque hace posible la *recuperación dinámica* que conlleva el reordenamiento y la aniquilación de dislocaciones, así como la formación de una estructura estable de *subgranos*. Estos subgranos son sencillamente, regiones con baja densidad de dislocaciones rodeadas por fronteras de alta densidad de dislocaciones, que dibujan cierta especie de recintos. El proceso de recuperación dinámica es muy rápido y conlleva la disminución de la velocidad de endurecimiento por deformación gracias al aumento de la velocidad de aniquilación de dislocaciones, que a su vez es proporcional a la propia densidad. Todo ello da lugar a una fluencia estable, puesto que se generan tantas dislocaciones como se

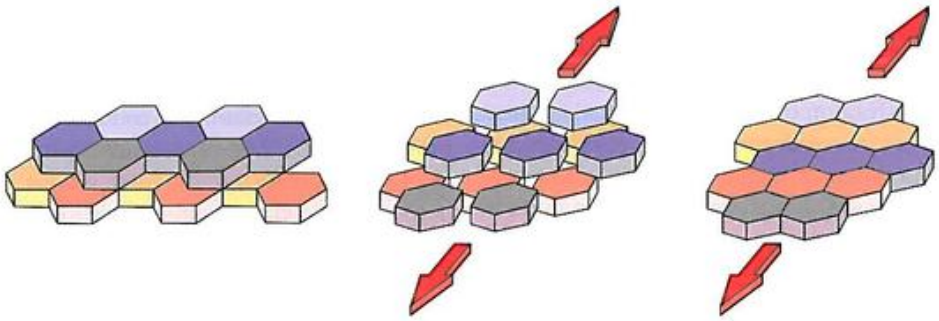


Figura 15.9. Mecanismo responsable de la deformación superplástica. Ante el esfuerzo aplicado, los granos sufren un desplazamiento y una rotación. Para obtener grandes deformaciones, el espesor de la muestra debe disminuir, lo que se representa cuando los granos pasan de dos niveles a solo uno.

© Ediciones Paraninfo

destruyen, lo que configura, a su vez, una subestructura también estable. En ciertos materiales, es posible, además, que la recuperación dé paso a la recristalización, con lo que se produciría una *recristalización dinámica*. Esta progresa más lentamente que la recuperación y provoca que la densidad de dislocaciones aumente apreciablemente con la deformación, lo que genera gradientes de concentración de dislocaciones. Estos gradientes pueden ser suficientemente elevados como para forzar la migración de los límites de grano y, por tanto, permitir la nucleación de la recristalización durante la deformación. Esta combinación de endurecimiento (deformación) y ablandamiento (recuperación y recristalización) también hace posible un proceso de fluencia estable.

Uno de los mecanismos que devuelven la movilidad a las dislocaciones inmovilizadas es el *movimiento de escalada*, que ya se introdujo en el Capítulo 7, Apartado 7.5.6, y que se bosqueja en la Figura 15.10. La activación de este mecanismo por efecto de la alta temperatura se debe a que el número de vacantes aumenta exponencialmente con el ascenso de la temperatura, pero no debe olvidarse que, además de alta temperatura, también se requiere el concurso de un esfuerzo aplicado elevado.

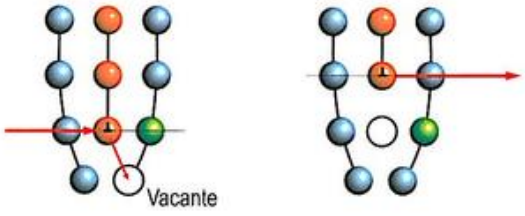


Figura 15.10. Representación esquemática del mecanismo de escalada de dislocaciones (al encontrar un impedimento a su avance, en este caso representado por el átomo verde). Este es uno de los mecanismos microscópicos responsables de la termofluencia.

En el movimiento de escalada de dislocaciones, los átomos de la línea de dislocación intercambian sus posiciones con vacantes de sus alrededores y, como resultado, la dislocación «asciende» un espaciado de la red. A través de sucesivas escaladas, las dislocaciones consiguen eludir los obstáculos que las retienen y vuelven a tener libertad para deslizarse sobre nuevos planos de deslizamiento. El único límite lo impone la difusión (que es, por tanto, dominante tanto en la termofluencia difusiva como dislocacional): cada átomo de los involucrados en el reordenamiento entre dislocaciones y vacantes puede saltar un único espaciado atómico, y esta es la razón por la que Q_C, la energía de activación de la termofluencia, toma un valor muy próximo al de la energía de activación para la autodifusión en volumen del material. Pero el valor de Q_C, no obstante, dependerá de la temperatura. Para $T > 0.7 \cdot T_F$, la agitación térmica de los átomos es ya tan intensa que la difusión en volumen es lo suficientemente rápida como para permitir el mecanismo de escalada por lo que $Q_C \approx Q_{AD}$. Para temperaturas más bajas, la difusión en volumen es poco probable, aunque el transporte de masa puede tener lugar a lo largo de los *núcleos*[10] de las dislocaciones, donde resulta más rápida pues requiere una menor energía de activación, $Q_C \approx \frac{1}{2} Q_{AD}$. (Se ha comprobado experimentalmente que la difusión a través de los núcleos de las dislocaciones requiere una energía de activación semejante a la que ocurre a través de los límites de grano, que a su vez es la mitad de la necesaria para la autodifusión).

Por otro lado, dado que la magnitud del esfuerzo aplicado desempeña un papel decisivo en el movimiento de las dislocaciones y en su liberación por escalada, es lógico que resulte de ello una dependencia potencial, tal como la expresada por la Expresión (15.3), con valores del exponente m variando entre 4 y 6.

En la Nota 15.3 puede encontrar un estudio teórico, muy simplificado, de cómo el mecanismo de escalada puede explicar el fenómeno de termofluencia. Dicho estudio conduce a un factor A de la Expresión (15.3) dado por:

$$A = K_3 \frac{D_{AD}^0 \tilde{\sigma}_F}{r_0^2 F^{\frac{1}{2}}} \frac{\Omega}{k_B T} \qquad (15.8)$$

donde K_3 es una constante adimensional; D_{AD}^0 es el factor preexponencial de la autodifusividad en el sólido (Capítulo 7), r_0 es el radio atómico, $\tilde{\sigma}_F$ es la resistencia ideal a la fractura del material, F es la concentración de fuentes de dislocaciones, y Ω, el volumen atómico (el volumen asociado a cada átomo en el sólido). El mismo estudio (Nota 15.3) arroja un valor del exponente m de 4.5. Una justificación teórica de por qué son observables exponentes mayores requiere suposiciones especiales acerca de los detalles del movimiento de las dislocaciones, que también está afectado por la anchura de los núcleos de las dislocaciones. El tema es lo suficientemente complejo como para que no exista aún una teoría ampliamente aceptada que justifique los valores de $m > 4$. Tampoco está perfectamente esclarecido por qué, bajo esfuerzos grandes y exponentes m elevados, la velocidad de termofluencia secundaria queda mejor descrita por una dependencia con el esfuerzo de tipo exponencial más que potencial.

La deformación que experimentan los granos como consecuencia del deslizamiento continuado de las dislocaciones provoca, al igual que cuando actúan mecanismos difusionales puros, la deformación entre granos adyacentes, lo que hace necesario el deslizamiento de los límites de grano, conjuntamente a la deformación de los mismos, para mantener la continuidad del material.

[10] El *núcleo* de una dislocación es el volumen que rodea a la línea imaginaria que representa a la dislocación.

© Ediciones Paraninfo

Mapa de mecanismos

En el gráfico de la Figura 15.11 se completa el mapa con los mecanismos de deformación actuantes en cada una de sus regiones. Es obvio que las transiciones entre los distintos mecanismos no están tan claramente definidas como parece indicar el mapa y que, en las proximidades de una frontera, deben operar más de un mecanismo, de modo que los valores de m y Q_c varían gradualmente. Las líneas que delimitan las distintas regiones representan, pues, combinaciones de esfuerzo-temperatura para las que dos mecanismos actuantes contribuyen similarmente en la deformación del material. Estos mapas se construyen a partir de modelos teóricos que se «nutren» de parámetros empíricos. Los mapas reales a menudo llevan sobreimpresas isolíneas que indican los valores de la velocidad de deformación secundaria para las diferentes combinaciones de esfuerzo y temperatura (puede ver un ejemplo en el Ejercicio resuelto 15.4). Igualmente, pueden aparecer otras regiones que se refieren a mecanismos menos frecuentes, que aquí no hemos mencionado[11].

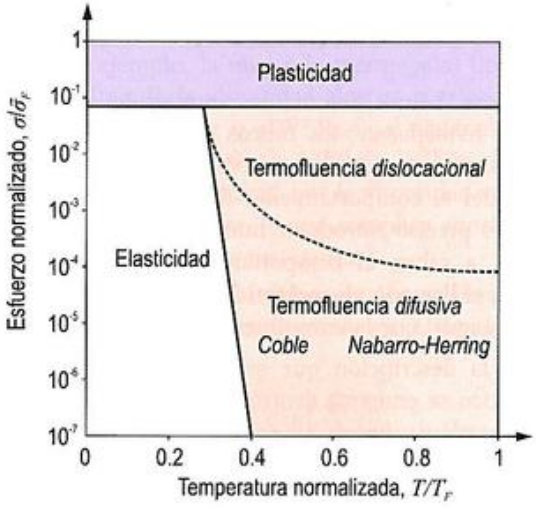


Figura 15.11. Mecanismos microscópicos responsables de la termofluencia, operativos en cada una de las zonas del mapa de termofluencia.

Dichos mapas no son únicos para cada material, sino que se ven afectados por ciertas variables. Por ejemplo, la Figura 15.12 muestra la influencia sobre estos mapas del tamaño de grano de una muestra metálica.

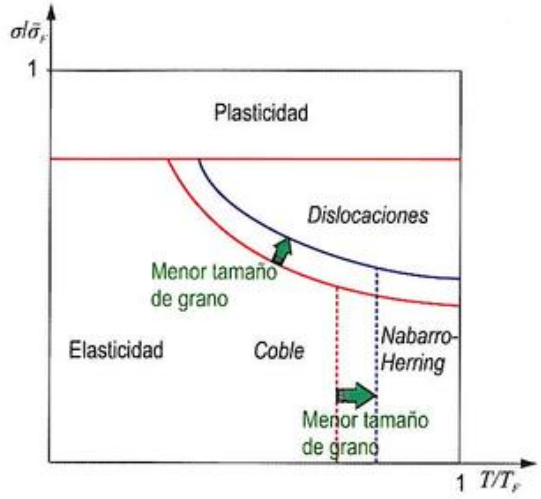


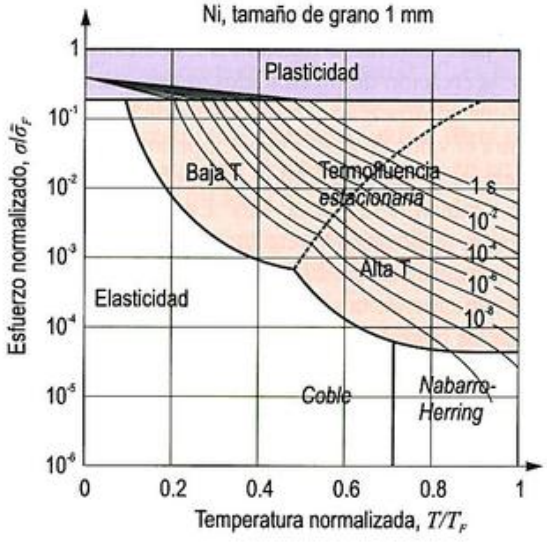
Figura 15.12. Mapas de comportamiento a termofluencia de una muestra metálica, que muestra la influencia del tamaño de grano.

Ejercicio resuelto 15.4

Una muestra de níquel es sometida a una temperatura igual a $0.6 \cdot T_F$ y a un esfuerzo $\sigma = 5 \cdot 10^{-2}\ \tilde{\sigma}_F$. Según el mapa de mecanismos de deformación adjunto:

a) Indique cuál sería el ritmo de deformación estacionario.

b) Si el esfuerzo se redujera hasta el valor $\sigma = 5 \cdot 10^{-3}\ \tilde{\sigma}_F$, calcule cuál sería el ritmo de deformación estacionario esperable.



[11] Por ejemplo, si el material experimenta *recristalización dinámica*, esto se ve reflejado con una nueva región del mapa ubicada en la esquina superior derecha, esto es, en la región de valores elevados de esfuerzos y temperaturas. (Esta región se caracterizará por altas velocidades de deformación como consecuencia de las repetidas etapas primarias en los granos recristalizados). Otro mecanismo poco frecuente es el denominado *de Harper-Dorn*, presente para bajos esfuerzos y que, en ocasiones, sustituye a los mecanismos difusivos, principalmente, para tamaños de grano muy grandes y en materiales como el aluminio, el plomo o el estaño. Otro mecanismo sería el denominado *power breakdown*, que explicaría la Expresión (15.4) de la termofluencia, y que se situaría por encima de los mecanismos dislocacionales, a modo de transición hacia la zona de plasticidad.

© Ediciones Paraninfo

Los cambios que se observan en el mapa de la Figura 15.12 son todos consecuentes con lo desarrollado en los apartados anteriores: el dominio hasta esfuerzos mayores de los mecanismos difusivos cuando el tamaño de grano disminuye, la nula influencia del tamaño de grano sobre la separación entre mecanismos dislocacionales, y el desplazamiento hacia la derecha de la línea divisoria entre los mecanismos difusivos al disminuir el tamaño de grano.

Consideración final

Las ideas hasta aquí expuestas han sido verificadas experimentalmente en una amplia variedad de materiales metálicos y cerámicos. No obstante, las cerámicas iónicas se comportan de forma diferente a los metales en un aspecto importante. La difusión en materiales metálicos tiene lugar por movimiento de vacantes o átomos intersticiales. Las cerámicas iónicas contienen aniones y cationes, y la difusión conjunta de ambas especies debe suceder para que se preserve la electroneutralidad. Por lo tanto, la termofluencia difusiva estará limitada por la especie que se mueva más lentamente, y a la energía de activación, contribuirá principalmente la de la especie más lenta.

Los materiales cerámicos, además, suelen tener tamaños de grano inferiores a los de los metales y, frecuentemente, energías de activación para la difusión considerablemente más altas. Las cerámicas estructurales contienen habitualmente porosidad, por lo que suelen densificar (aumentar su densidad) al tiempo que sufren termofluencia. Además, debido al hecho de que frecuentemente están fabricadas con minerales, suelen ser mucho más impuras que los materiales metálicos. Las impurezas se acumulan normalmente en los límites de grano, lo que dificulta su deformación por termofluencia.

Por último, cabe indicar que muchas técnicas metalúrgicas destinadas a la mejora de la resistencia mecánica pueden utilizarse para mejorar la resistencia a la termofluencia. Por ejemplo, la creación de precipitados, o de cualesquiera otras barreras que entorpezcan el movimiento de las dislocaciones, disminuirá el valor de $\dot{\varepsilon}$ para una temperatura y esfuerzo dados. Además, la disminución de los coeficientes de difusión reducirá también la magnitud de $\dot{\varepsilon}$. Esto puede conseguirse, por ejemplo, cambiando la relación de tamaños catión/anión en una cerámica iónica. El tamaño de grano y la microestructura constituyen también importantes parámetros en el diseño de los materiales resistentes a la termofluencia.

Las **superaleaciones** (Nota 15.4) son aleaciones metálicas que pueden someterse a temperaturas superiores a 540 °C[12] gracias a su especial resistencia a la termofluencia (y a otras incidencias como la *fatiga*, la *corrosión* y el *choque térmico*). Aunque su estudio comenzó allá por la década de los años treinta del siglo pasado, en la actualidad, sigue siendo un tema de continua investigación. Sus componentes fundamentales son el Fe, el Co y el Ni, y la extraordinaria resistencia a la termofluencia que exhiben se debe, principalmente, a la adición de elementos que forman compuestos intermetálicos que, con el adecuado tratamiento térmico, precipitan y forman una fase dispersa en la matriz que actúa como inmovilizador de las dislocaciones, impidiendo la deformación por termofluencia. A esta resistencia también contribuyen los carburos, carbonitruros y/o boruros, formados con elementos como Mo, W, V, Nb y Ta. La adición de algunos otros ingredientes, como el Cr o el Al, tiene un fin diferente: mejorar la resistencia a la corrosión. Ello se consigue gracias a que estos elementos forman capas externas de óxido que impiden que la corrosión progrese, es decir, aportan *inoxidabilidad*.

15.2. Viscoelasticidad

Hasta ahora, hemos descrito los comportamientos *elástico*, *plástico* y *termofluente*; los únicos necesarios para explicar el comportamiento de los materiales cristalinos. Pero, para comprender el comportamiento de los materiales no cristalinos, es preciso introducir nuevos patrones de comportamiento, a saber, el comportamiento denominado **flujo viscoso** y el llamado **viscoelástico**, ambos dependientes del tiempo, al igual que la termofluencia.

Toda la descripción que se hará del comportamiento viscoelástico se enmarca dentro del denominado *comportamiento viscoelástico lineal*, que es el que tiene lugar para deformaciones y velocidades de deformación muy pequeñas. Bajo estas condiciones, las ecuaciones diferenciales que describen el comportamiento son ecuaciones lineales con coeficientes constantes, lo que significa que dichos coeficientes serán solo dependientes del tiempo y de la temperatura, pero no del esfuerzo aplicado. Las situaciones en las que las deformaciones lleguen a tomar valores mucho mayores (comportamiento no lineal) no se tratarán aquí, porque ya se hizo en el Capítulo 14.

15.2.1. Descripción macroscópica

Nuevamente, comenzaremos describiendo el fenómeno en términos macroscópicos, para luego pasar a la descripción microscópica. Desde el punto de vista macroscópico podemos describir dos comportamientos principales regidos por sendas leyes: la llamada *ley del flujo viscoso* y la *ley del flujo viscoelástico*.

[12] Quizá le parezca misteriosa la cifra de 540 °C. No lo es; dicho valor resulta de la conversión a la escala Celsius de un valor más práctico y fácil de recordar: 1 000 °F.

© Ediciones Paraninfo

Ley del flujo viscoso (o fluencia viscosa)

Cuando se aplica un esfuerzo (σ) a ciertos materiales amorfos, estos fluyen y se deforman de modo permanente a un cierto ritmo de deformación $\dot{\varepsilon}$ ($=d\varepsilon/dt$), determinado por el denominado **coeficiente de viscosidad** o simplemente *viscosidad*, η, tal que:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta} \qquad (15.9)$$

Esta ley se denomina **ley del flujo viscoso**, **ley de fluencia viscosa** o **ley de fluencia newtoniana**. En el S.I., la viscosidad se expresa en Pa·s, o sea, en N·m^{-2}·s, combinación de unidades que no tiene ningún nombre particular[13]. (A veces interesa emplear no la viscosidad, sino el inverso de esta, magnitud que recibe el nombre de **fluidez**).

La viscosidad es una magnitud de enorme importancia porque con ella puede describirse el comportamiento de todos los materiales que fluyen. Aquellos con baja viscosidad (por ejemplo, el agua con $\eta \approx 10^{-4}$ Pa·s) ofrecen poca resistencia a la fluencia o deformación viscosa cuando actúan sobre ellos fuerzas externas. Los materiales algo más viscosos (por ejemplo, la miel o la mermelada) fluyen más lentamente. Cuando la viscosidad alcanza niveles suficientemente altos (a partir de $\eta \approx 10^{12}$ Pa·s), el material se comporta verdaderamente como un sólido y la fluencia es casi imperceptible. Sucede, además, que la viscosidad varía fuertemente con la temperatura, lo que complica enormemente el comportamiento de estos materiales.

En general, la viscosidad exhibe una dependencia térmica que se describe bien por una expresión de *tipo Arrhenius inversa*:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{Q_V}{RT}\right) \qquad (15.10)$$

donde η_0 es una constante y Q_V es la energía de activación del proceso de fluencia. Según la expresión anterior, η disminuye al aumentar T. Estas variables se tratan en el Ejercicio resuelto 15.5.

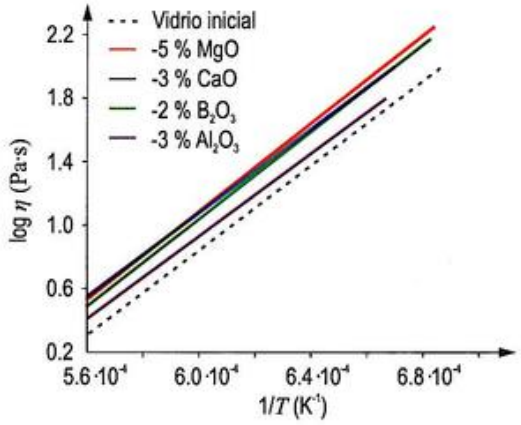
La viscosidad de algunos materiales, sin embargo, no obedece a la sencilla ley anterior y, para modelar su comportamiento, se requieren expresiones algo más complejas. Una expresión ampliamente utilizada es la llamada **ecuación de Williams-Landel-Ferry**, según la cual:

$$\eta(T) = \eta_V \exp\left(\frac{-C_1 \cdot (T - T_V)}{C_2 + (T - T_V)}\right) \qquad (15.11)$$

[13] No obstante, todavía hoy sigue utilizándose otra unidad, no del S.I., que sí tiene nombre: el *poise*, p, que es tal que 1 p = 10^{-1} Pa·s.

Ejercicio resuelto 15.5

Se ha estudiado el efecto de la concentración de modificadores y de la temperatura en el comportamiento viscoso de un vidrio del sistema SiO_2-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3. La gráfica siguiente muestra la variación con la temperatura de la viscosidad de un cierto vidrio inicial y de los vidrios que resultan de variar el contenido molar (en porcentaje) de algún modificador.



a) A la vista de la gráfica, indique qué variación de la composición, de entre las indicadas, produce una mayor reducción de la viscosidad.

b) Considerando la gráfica y la Expresión (15.10), calcule la viscosidad del vidrio en el que se ha variado la cantidad de MgO, a la temperatura de 1 000 °C.

Dato: R = 8.31 J·K^{-1}·mol^{-1}.

donde C_1 y C_2 son constantes del material, T_V es la temperatura de transición vítrea y η_V es la viscosidad del material medida a la temperatura de transición vítrea. (Para materiales poliméricos, C_1 = 17.44 K y C_2 = 51.60 K, en tanto que, por definición, $\eta_V = 10^{12}$ Pa·s).[14]

Pero la viscosidad no solo se ve alterada por la temperatura, sino también, y a veces drásticamente, por cambios en la composición. Por ejemplo, la adición de *plastificantes* a un material polimérico facilita su procesado porque hace disminuir la viscosidad en estado fundido y reduce su tem-

[14] Otros autores prefieren introducir más grados de libertad en la Expresión (15.11): sustituyen T_V por una temperatura diferente, T_0 (unos 50 K superior a T_V); η_V por η_0, y ajustan empíricamente los valores de C_1, C_2 y η_0. A diferencia de la técnica anterior (denominada a veces *de parámetros universales*), esta otra forma de trabajar consigue, a menudo, un mejor ajuste a la realidad.

© Ediciones Paraninfo

peratura de transición vítrea. Esto es así porque las pequeñas moléculas de los plastificantes, actúan como lubricantes internos, que permiten que las cadenas poliméricas deslicen entre sí. Por otro lado, en los vidrios cerámicos, la adición de *óxidos modificadores*, como ya se vio en el Capítulo 4, altera la estructura interna del vidrio, rompiendo la continuidad de sus enlaces, lo que conlleva una disminución de la viscosidad del material fundido, así como una reducción sustancial de la temperatura a la que pueden ser trabajados (que, a la postre, es lo que se persigue[15]).

La Figura 15.13 muestra un esquema de uno de los numerosos dispositivos experimentales ideados para la medida de la viscosidad, que reciben el nombre genérico de *viscosímetros*.

Figura 15.13. Esquema de un viscosímetro de tipo plato-cono. En este dispositivo, se mide el esfuerzo aplicado en el eje y la velocidad de rotación, que son los valores a partir de los cuales se obtiene la viscosidad.

En relación a dichas mediciones, son dos los principales tipos de ensayo que pueden realizarse. En los **ensayos de fluencia** se mide la denominada **docilidad**[16] del material, o valor instantáneo de la deformación para un determinado esfuerzo aplicado constante σ_0; es decir, la docilidad, $D(t)$, resulta ser:

$$D(t) = \varepsilon(t)/\sigma_0 \qquad (15.12)$$

En el segundo tipo de ensayos, los denominados **ensayos de relajación de esfuerzos**, se mide el **módulo de relajación**, que equivale al valor instatáneo del esfuerzo necesario para mantener una deformación fija ε_0; es decir, el módulo de relajación, $E(t)$, resulta ser:

$$E(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0 \qquad (15.13)$$

Como puede comprobarse, la definición anterior es coincidente con la definición del módulo de Young. Realmente, no hay razones de peso para introducir entonces un nuevo concepto, el de módulo de relajación; bastaría simplemente con recalcar que el módulo de Young de cierto tipo de materiales varía con el tiempo. En este texto, tanto el *módulo de Young* como el *módulo de relajación* serán designados por la misma letra, E, enfatizando, eso sí, la dependencia temporal cuando corresponda.

El mismo matiz de dependencia temporal impide considerar como magnitudes recíprocas a la *docilidad* y al *módulo de relajación*, pues, en general, no será una la inversa de la otra.

Leyes del flujo viscoelástico

Este comportamiento es, en cierto sentido, intermedio entre el elástico, que obedecía la ley de Hooke (Young), $\sigma = E\,\varepsilon$, y el de flujo viscoso, que respondía a la ley de la fluencia viscosa (o newtoniana) dada por $\sigma = \eta\,\dot{\varepsilon}$. La pregunta ahora es: ¿qué ley rige el llamado *comportamiento viscoelástico*? La respuesta no es única porque no existe una única ley. Dos son los modelos simples más frecuentes: el **modelo de Maxwell** y el **modelo de Kelvin-Voigt**. Un tercer modelo, atribuido habitualmente a Zener, resulta de la combinación de los modelos de Maxwell y Kelvin-Voigt. Este modelo, algo más complejo, que es conocido como **modelo de sólido viscoelástico lineal estándar**, proporciona una mejor descripción de los materiales viscoelásticos reales[17].

El *modelo de Maxwell* descompone la deformación del material en la parte elástica y la viscosa $(\varepsilon = \varepsilon_E + \varepsilon_V)$ y responde a la siguiente formulación, que se obtiene sin más que derivar respecto al tiempo la igualdad anterior:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \qquad (15.14)$$

mientras que el *modelo de Kelvin-Voigt*, que descompone el esfuerzo que soporta el material en la parte elástica y la viscosa $(\sigma = \sigma_E + \sigma_V)$, responde a:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \qquad (15.15)$$

El *modelo viscoelástico lineal estándar* o *modelo de Zener* responde a:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{E_2}{\eta(E_1 + E_2)}\left(\frac{\eta}{E_2}\dot{\sigma} + \sigma - E_1\varepsilon\right) \qquad (15.16)$$

donde puede apreciarse que, si bien basta un solo parámetro de viscosidad para definir el comportamiento, son necesa-

[15] Sirva como referencia el dato de que los vidrios de ventana ordinarios (vidrios sódico-cálcicos) pueden ser trabajados a una temperatura de varios cientos de grados, mientras que se requiere una temperatura de 1 500 K para reducir la viscosidad del vidrio de sílice pura hasta el punto en el que pueda ser moldeado.

[16] *Compliance*, en la bibliografía inglesa.

[17] Y este es el más simple de los modelos avanzados; el llamado *modelo de cuatro elementos* proporciona aun una mejor respuesta, más próxima a la complejidad de los materiales reales.

© Ediciones Paraninfo

rios, en cambio, dos parámetros de relajación, E_1 y E_2, cada uno con un papel diferenciado, como se verá a continuación.

Como en las ecuaciones de los tres modelos —Expresiones (15.14), (15.15) y (15.16)— intervienen variables y sus respectivas derivadas temporales, dichas ecuaciones son ecuaciones diferenciales. Así pues, solo con su integración, asumiendo las condiciones iniciales adecuadas, podrá obtenerse el supuesto comportamiento del material. (En la Nota 15.5, puede encontrarse la solución de estas ecuaciones, en ensayos de fluencia o de relajación de esfuerzos).

Un modo sencillo de entender el porqué de las ecuaciones de comportamiento de los tres modelos anteriores es mediante una analogía mecánica basada en combinaciones de muelles y amortiguadores[18]. Este es el enfoque de la llamada *Reología*[19]. Los muelles son perfectamente elásticos y responden instantáneamente a la aplicación de un esfuerzo o a su cese. En cambio, los amortiguadores son dispositivos que *amortiguan*, esto es, retardan la respuesta. Podemos concebir mentalmente un amortiguador como formado por una lámina metálica inmersa en un baño de aceite. Como el movimiento de la lámina obliga a que fluya el aceite, que es un medio viscoso, se comprende entonces la respuesta enlentecida que proporciona el amortiguador. Además, para deformar un amortiguador, hace falta aplicar una cierta carga, pero una vez alcanzada dicha deformación, esta se mantendrá en el tiempo, aunque cese la carga. La Figura 15.14 recoge los diferentes esquemas y ecuaciones que sustentan a los distintos modelos que sirven para explicar los comportamientos elástico, viscoso y viscoelásticos. Un muelle representa bien el comportamiento de un sólido elástico, un amortiguador describe correctamente la fluencia viscosa, una combinación en serie de muelle y amortiguador describe el comportamiento viscoelástico de Maxwell, la misma combinación, pero en paralelo, describe el comportamiento viscoelástico de Kelvin-Voigt y una combinación en serie y paralelo describe el más complejo modelo viscoelástico lineal estándar (modelo de Zener). En el Ejercicio resuelto 15.6, se deducen las correspondientes ecuaciones.

[18] Otra posibilidad es trabajar con analogías eléctricas: la *intensidad eléctrica* haría el papel del *esfuerzo* y la *tensión eléctrica* reemplazaría a la *deformación*. Además, el *módulo de relajación* sería reemplazado por el *inverso de la resistencia eléctrica*, esto es, por la *conductancia*, y el papel de la *viscosidad* lo desempeñaría la *capacitancia* de un condensador. Resumidamente: $\varepsilon \leftrightarrow V$, $\sigma \leftrightarrow I$, $E \leftrightarrow 1/R$ y $\eta \leftrightarrow C$.

[19] La Reología es la ciencia que tiene por objeto el estudio de la deformación (cambio de forma) de los materiales. Por tanto, se incluyen en su campo de estudio la elasticidad, la plasticidad, la fluencia viscosa y otros tipos de deformación.

Ejercicio resuelto 15.6

Deduzca las ecuaciones diferenciales que rigen los modelos de Maxwell, de Kelvin-Voigt y de Zener. Compruebe que, a partir de la ecuación del modelo de Zener, pueden obtenerse tanto la ecuación de Maxwell como la de Kelvin-Voigt haciendo las suposiciones pertinentes.

Naturalmente, existen diferencias significativas entre los tres modelos viscoelásticos, que incluyen virtudes y defectos.

En el *modelo de Maxwell*, aunque el muelle y el amortiguador soportan el mismo esfuerzo, al imponer una determinada deformación total, esta solo es inicialmente asumida por el muelle. A medida que transcurre el tiempo, el amortiguador va adaptándose a la deformación exigida, lo que permite disminuir la deformación del muelle y, con ello, el esfuerzo que ha de aplicarse, es decir, el esfuerzo *se relaja* (Figura 15.15a). Puede precisarse incluso que el decrecimiento del esfuerzo, desde el valor inicial, $\sigma_0 = E\varepsilon_0$, será de tipo exponencial (vea la Nota 15.5 y el Ejercicio resuelto 15.7):

$$\sigma(t) = E\varepsilon_0 \exp(-Et/\eta) \qquad (15.17)$$

Nótese que el cociente η/E tiene dimensiones de tiempo, por lo que se denomina *tiempo de relajación*, y se designará por τ.

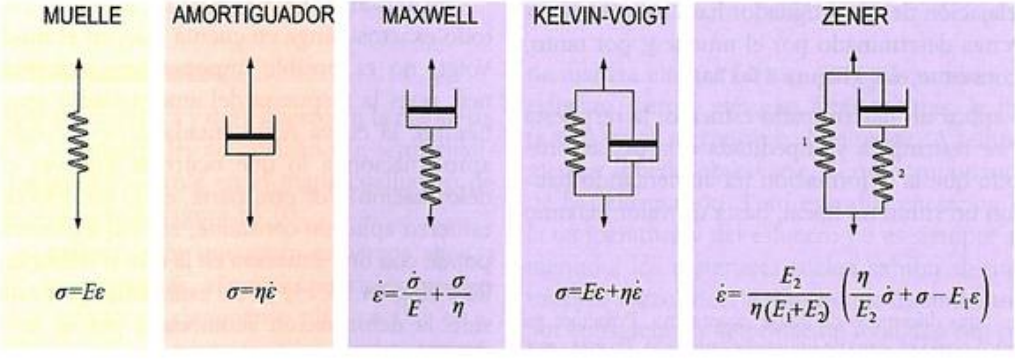


Figura 15.14. Modelos mecánicos elementales usados para simular el comportamiento elástico (muelle), viscoso (amortiguador) y viscoelástico (modelos de Maxwell, Kelvin-Voigt y Zener).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

El fenómeno de relajación de esfuerzos no es exclusivo de los *materiales viscoelásticos*, también está presente en los *materiales anelásticos* (Capítulo 13). De hecho, la *anelasticidad* puede considerarse como un tipo particular de *viscoelasticidad* en el que la deformación nunca es permanente[20].

Ejercicio resuelto 15.7

Estime el tiempo necesario para que un esfuerzo aplicado a un determinado material termoplástico se relaje hasta la mitad de su valor inicial.

Datos del material: $E = 3$ GPa y $\eta = 10^{13}$ Pa·s.

De igual modo, si en el modelo de Maxwell lo que se impone es un determinado esfuerzo σ_0, aparecerá en el muelle una deformación elástica σ_0/E de forma instantánea, a la que seguirá un estiramiento retardado del amortiguador que no cesará mientras se mantenga el esfuerzo aplicado (Figura 15.15b). Puede demostrarse (Nota 15.5) que la deformación total variará con el tiempo de modo lineal:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t \qquad (15.18)$$

Así pues, el modelo de Maxwell describe correctamente el fenómeno de relajación de esfuerzos, pero falla en la descripción de la fluencia (a esfuerzo constante), pues la variación lineal no es correcta en general. En todo caso, la Figura 15.15 muestra que, en general, el comportamiento real de los materiales resulta algo más complejo que el que predice el modelo de Maxwell.

Por su parte, en el *modelo de Kelvin-Voigt*, la deformación del muelle y el amortiguador es siempre la misma, mientras que el esfuerzo total soportado se reparte entre ambos. En la práctica, una vez alcanzada una determinada deformación (que no puede imponerse de manera instantánea, pues se requiere un tiempo para la deformación del amortiguador), la consecuente relajación del amortiguador hace que el esfuerzo necesario venga determinado por el muelle y, por tanto, será un valor constante, $E\varepsilon_0$ (Figura 15.15a).

Cuando se aplica un determinado esfuerzo, la respuesta del muelle se ve restringida y supeditada a la del amortiguador, de modo que la deformación irá aumentando paulatinamente, con un ritmo no lineal, hasta un valor máximo que depende del resorte (Figura 15.15b). Puede demostrarse (Nota 15.5) que la deformación evoluciona en este caso como:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E}\left[1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right)\right] \qquad (15.19)$$

Si en un determinado instante se retira la carga, la deformación del conjunto se recuperará hasta su estado inicial (definido por el estado de relajación del muelle). Este modelo describe mejor que el anterior el comportamiento a termofluencia de materiales amorfos, ya que, para grandes tiempos, predice un valor de deformación finito (Figura 15.15b), pero es incapaz de describir el fenómeno de relajación de esfuerzos (Figura 15.15a). En todo caso, tampoco responde este modelo al comportamiento real de muchos materiales.

Un modo de aunar las virtudes y solventar los defectos de los modelos de Maxwell y de Kelvin-Voigt podría consistir en ensayar algún tipo de combinación de ambos modelos. Es lo que persigue el *modelo viscoelástico lineal estándar*, que logra describir los fenómenos de fluencia y relajación de esfuerzos (Nota 15.5). Para condiciones de esfuerzo constante, la respuesta obtenida con este modelo es:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1}\left[1 - \frac{E_2}{E_1 + E_2}\exp\left(-\frac{E_1 E_2}{\eta(E_1 + E_2)}t\right)\right] \qquad (15.20)$$

mientras que, para deformación constante, se obtiene:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0\left[E_1 + E_2 \exp\left(-\frac{E_2}{\eta}t\right)\right] \qquad (15.21)$$

Aunque el modelo logra describir los fenómenos de fluencia y relajación de esfuerzos, siguen escapándose otros fenómenos, más sutiles, también presentes en los materiales reales.

No obstante, los modelos de la Figura 15.15 no son del todo exactos: tenga en cuenta que, en el modelo de Kelvin-Voigt, no es posible imponer una deformación instantánea, pues la respuesta del amortiguador requiere un cierto tiempo; la curva representada debe entenderse como una aproximación a lo que ocurriría una vez obtenida dicha deformación. Por otra parte, en el modelo de Zener y bajo esfuerzo aplicado constante, el caso representado se corresponde con una situación en la que al retirar la carga, el muelle 2 (Figura 15.14) ya no está sometido a esfuerzo, al haber sido la deformación acomodada por el amortiguador. En caso contrario, se produciría una recuperación instantánea de una parte de la deformación al retirar la carga, continuando después con lo representado en la Figura 15.15.

[20] Además, existen otras diferencias de índole cuantitativa. Pensemos en un material anelástico como el acero de un muelle enrollado. En este caso, deben transcurrir tiempos mayores para que se haga evidente una pérdida de su resistencia, porque la relación E/η es muy pequeña en el acero debido a que su viscosidad efectiva es inmensamente grande.

© Ediciones Paraninfo

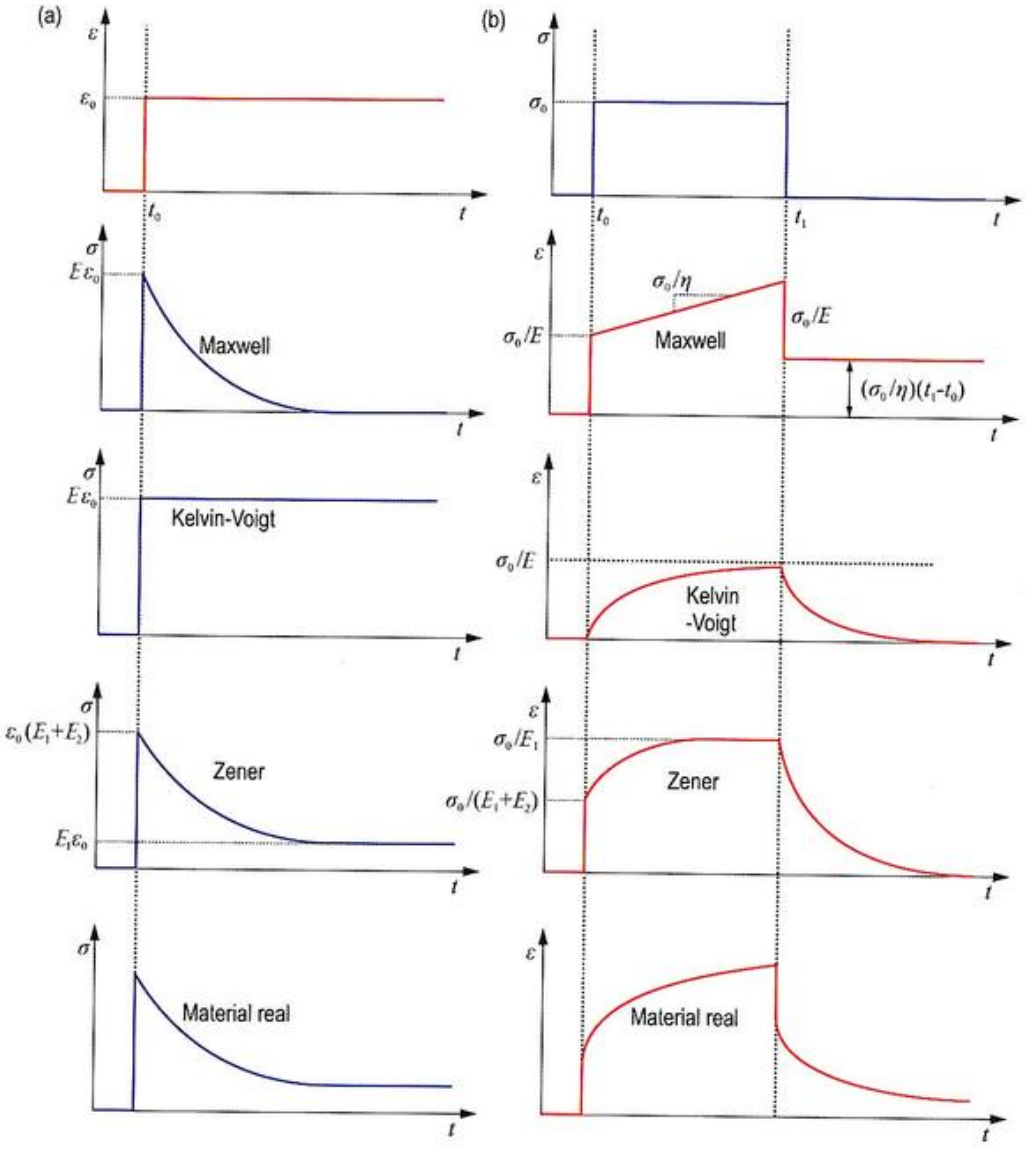


Figura 15.15. Respuesta de los modelos de Maxwell, de Kelvin-Voigt y de Zener ante dos tipos de condiciones de carga: (a) deformación aplicada constante y (b) esfuerzo aplicado constante. El comportamiento genérico de muchos materiales reales se ha indicado también para los mismos casos a efectos de comparación.

Mapa de comportamientos

La influencia de la temperatura y del esfuerzo en la respuesta a deformación de los materiales no cristalinos o semicritalinos se ilustra esquemáticamente en el mapa cualitativo de deformación mostrado en la Figura 15.16.

Se aprecia en primer lugar que, para esfuerzos altos y temperaturas no muy elevadas, algunos materiales pueden exhibir un comportamiento claramente plástico (tal es el caso de los vidrios metálicos, pero no de los vidrios cerámicos). Sin embargo, para esfuerzos bajos o moderados, a bajas temperaturas, la deformación sucede casi exclusivamente de manera elástica ($\sigma \propto \varepsilon$). En estas mismas condiciones de esfuerzo, pero a elevadas temperaturas, la fluencia viscosa ($\dot{\varepsilon} \propto \sigma$) es el mecanismo dominante. A temperaturas intermedias, puede observarse cierta componente viscoelástica de la deformación. Pero esta diferenciación en función de la temperatura y del esfuerzo no es siempre así, sino que, a menudo, los materiales suelen exhibir distintos comportamientos mezclados. Así pues, un tratamiento riguroso pasa por considerar la deformación total descrita como:

$$\varepsilon_T(t) = \varepsilon_E + \varepsilon_P + \varepsilon_V(t) + \varepsilon_{VE}(t) \qquad (15.22)$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

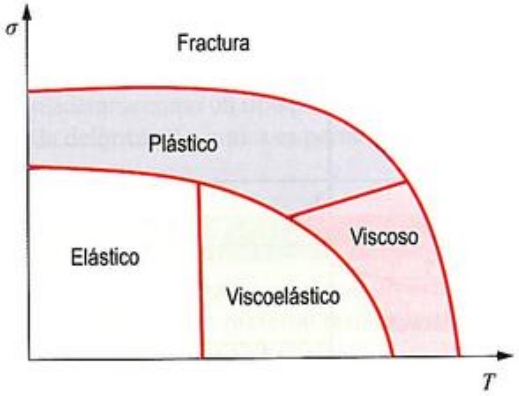


Figura 15.16. Esquema cualitativo de un mapa de mecanismos de deformación para un material no cristalino. La extensión de las distintas zonas puede variar mucho de un material a otro, o incluso llegar a desaparecer; tal es el caso de la región plástica, casi ausente en los vidrios cerámicos.

donde ε_E es la respuesta elástica, ε_P es la componente plástica, $\varepsilon_V(t)$ es la componente viscosa y $\varepsilon_{VE}(t)$ es la componente viscoelástica. Bien es cierto que, a la vista del mapa de la Figura 15.16, no parece probable que los cuatro mecanismos puedan actuar conjuntamente. En la Figura 15.17, se ilustra la variación con el tiempo de algunas de estas componentes de la deformación para una muestra amorfa sometida a una determinada temperatura y un esfuerzo de tracción constante hasta el instante t_1.

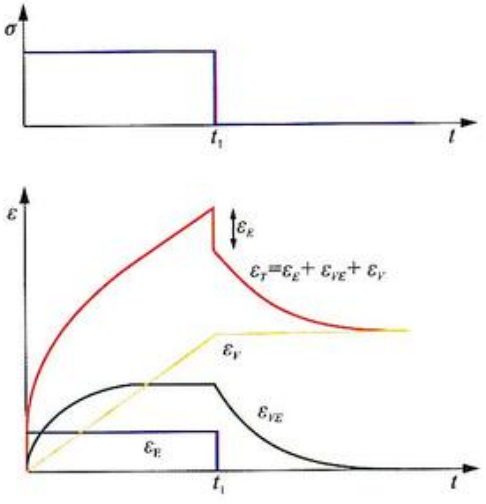


Figura 15.17. Deformación mecánica de un material amorfo en función del tiempo. Se muestran las tres componentes de la deformación que actúan bajo las solicitaciones consideradas: elástica (ε_E), viscoelástica (ε_{VE}) y viscosa (ε_V). Una vez se ha eliminado el esfuerzo (instante t_1), la componente elástica es recuperada casi instantáneamente, y también puede serlo la componente viscoelástica, aunque de manera gradual. La componente viscosa de la deformación no se recuperará.

El principio de superposición temperatura-tiempo

Como se ha descrito, la temperatura ejerce una gran influencia sobre la respuesta viscoelástica de los materiales, de manera que, variando esta, es posible acelerar o frenar la respuesta viscoelástica. Pero también la velocidad de deformación afecta a la respuesta del material. Por tanto, el comportamiento viscoeslástico, dependiente del tiempo y de la temperatura, podría parecer que solo pueda evaluarse adecuadamente si se hace bajo las condiciones exactas a las que el material se someterá en la práctica. Sin embargo, para materiales con estructuras internas relativamente simples, existe una relación entre tiempo y temperatura que puede describirse de manera sencilla; por ejemplo, el efecto de disminuir la temperatura puede considerarse equivalente a un enlentecimiento de la respuesta, esto es, a un incremento de su *tiempo de relajación* ($\tau = \eta/E$). Matemáticamente, esto puede entenderse como un desplazamiento de la curva de comportamiento hacia tiempos mayores, sin cambio alguno de su forma. Esta idea es la base del llamado **principio de superposición tiempo-temperatura**, que fue sugerido por primera vez por Leaderman. Asumiendo este principio de superposición, datos obtenidos a alta temperatura y en una escala de tiempo rápida pueden utilizarse para determinar datos a menores temperaturas, pero en una escala de tiempo mucho más lenta. (Suponga, por ejemplo, que por una limitación mecánica de una máquina de ensayos, no es posible realizar ensayos a determinadas velocidades, pero sí es posible cubrir un amplio rango de temperaturas. La conversión anteriormente mencionada permitiría extrapolar datos y cubrir el rango de velocidades de ensayo deseado. De igual modo, también pueden efectuarse desplazamientos de los datos obtenidos para distintos velocidades, para así obtener valores a temperaturas no ensayadas).

Como se aprecia en la Figura 15.18, donde se representa la variación de la docilidad frente al tiempo, puede definirse un *factor de desplazamiento*, a_T, como el desplazamiento horizontal en el eje temporal que debe aplicarse a una curva obtenida a una cierta temperatura de referencia, T_{ref}, para conseguir así la curva que se obtendría a otra temperatura, T. De acuerdo con esta definición, se tiene que cumplir que $\ln a_T = \ln \tau - \ln \tau_{ref} = \ln(\tau/\tau_{ref})$, donde τ está evaluado a la temperatura T y τ_{ref}, a la temperatura T_{ref} (Ejercicio resuelto 15.8).

Ejercicio resuelto 15.8

Deduzca las expresiones que debería tomar el factor de desplazamiento, a_T, que permitieran obtener las ecuaciones de la viscosidad dadas por las Expresiones (15.10) y (15.11).

© Ediciones Paraninfo

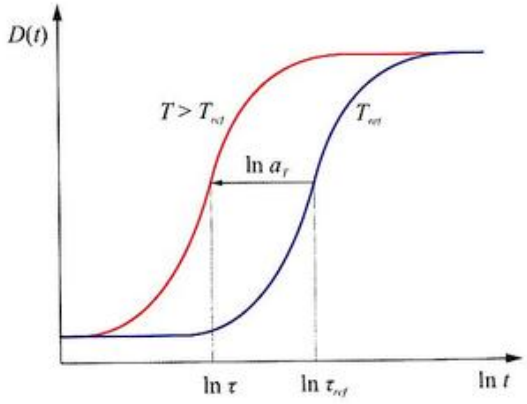


Figura 15.18. Desplazamiento de una curva, en este caso de la docilidad, en la escala de tiempo como efecto de un cambio en la temperatura de ensayo. La curva azul (tiempos mayores), obtenida a menor temperatura, puede desplazarse sin cambio de forma hacia tiempos menores para obtener la respuesta a una temperatura mayor (curva roja).

De igual modo, datos obtenidos a distintas temperaturas en la misma escala de tiempo pueden aunarse en una sola curva, denominada *curva maestra*, mediante este desplazamiento horizontal (Figura 15.19). Una de las series de datos se toma como referencia, y el resto de datos se desplaza haciendo que las pendientes de las distintas series de datos coincidan y se solapen: las series de mayor temperatura (situadas a tiempos menores), hacia la izquierda, y las de menor temperatura, a la derecha. La curva final sería solo válida a la temperatura de referencia, aunque trasladarla a una temperatura diferente no resulta complicado de acuerdo con lo expuesto anteriormente.

El desplazamiento de las distintas series implica que los valores del eje X varíen, y lo harán según el desplazamiento aplicado, es decir, según $\ln a_T$, por lo que el nuevo eje deberá etiquetarse como $\ln t - \ln a_T = \ln(t/a_T)$.

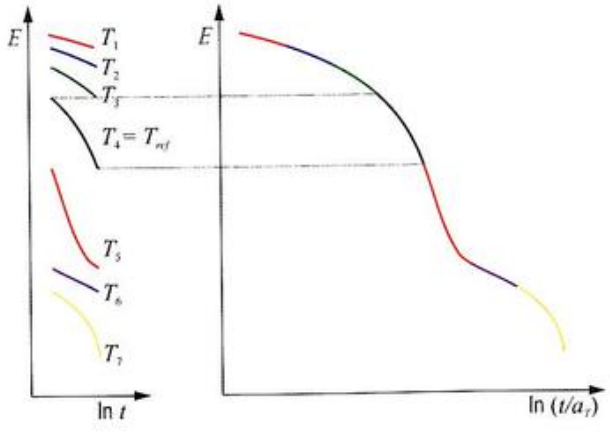


Figura 15.19. Obtención de una curva de módulo de relajación válida a la temperatura de referencia (T_4) y para un amplio espectro de tiempos, a partir de curvas obtenidas en ensayos realizados a distintas temperatura ($T_1 > T_2 > \ldots > T_7$) y en una misma escala de tiempo.

15.2.2. Descripción microscópica

Habíamos visto que en los materiales cristalinos, la deformación está relacionada con defectos presentes en el cristal, claramente identificables (dislocaciones, defectos puntuales, etc.). Sin embargo, no puede hablarse de defectos en un sólido amorfo, porque todo él es un defecto en sí mismo. Por ello, la deformación de los materiales amorfos se ha de explicar en términos de *deslizamientos locales* o de cierta *fluencia viscosa* que tienen lugar como respuesta a la aplicación de un esfuerzo, y que se ven favorecidos por la activación térmica.

Aun cuando el comportamiento de vidrios metálicos, vidrios cerámicos y materiales poliméricos amorfos y semicristalinos pueda describirse por medio de una misma ecuación general —la Expresión (15.22)—, las proporciones en las que intervienen las distintas componentes pueden llegar a ser muy diferentes según los casos. Ello es debido a que la viscosidad también es muy diferente en cada caso, porque la «fricción interna» entre las unidades constitutivas de cada material también lo es. Por ejemplo, para los vidrios metálicos, las unidades básicas son las más elementales posibles: simples átomos. Para los vidrios cerámicos, sin embargo, son grupos atómicos con formas tetraédricas o piramidales. Para los materiales poliméricos, por último, las unidades básicas son sus largas cadenas poliméricas, a menudo, enredadas y enrolladas. En todos los casos, si la temperatura es suficientemente alta, el material llega a *fluir*, pero incluso así, el comportamiento será cuantitativamente diferente.

Vidrios cerámicos y metálicos

Desde un punto de vista práctico, a alta temperatura, los vidrios cerámicos (vidrios de óxidos) pueden ser considerados materiales viscosos. Esta característica, que permite que la deformación se distribuya uniformemente a través de todo el volumen del material, es aprovechada tecnológicamente para su conformado. El rango de temperaturas en el que la viscosidad aumenta rápidamente es relativamente alto y, de este modo, a temperaturas ordinarias próximas a la ambiente, ni el comportamiento viscoelástico ni el viscoso son significativos, por lo que el vidrio se comporta como un sólido rígido, frágil y elástico[21]. Además, los vidrios de óxidos, a baja temperatura, no exhiben ninguna tendencia a la deformación plástica del tipo descrito para los materiales cristalinos (y también presente en materiales poliméricos no cristalinos y metales amorfos).

[21] Aunque la fortaleza de los enlaces internos de los vidrios es grande y, por tanto, su resistencia intrínseca es alta (como evidencian, por ejemplo, las altísimas resistencias de las fibras de vidrio utilizadas en los materiales híbridos), los vidrios masivos ordinarios son frágiles y fracturan ante valores de esfuerzos de tracción relativamente bajos. Ello es consecuencia de la presencia de grietas y demás defectos superficiales, que causan una fractura prematura, en nada acorde a las propiedades inherentes del material.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

La deformación elástica resulta del estiramiento de los enlaces dentro de la red del vidrio. La deformación viscosa es posible gracias a los desplazamientos relativos permanentes de los grupos tetraédricos. La deformación viscoelástica representa distorsiones dentro de la red que son dependientes del tiempo y completamente recuperables o recuperables en alto grado (esperando un largo tiempo, a veces) al eliminar el esfuerzo aplicado.

Las contribuciones relativas de los distintos mecanismos a la deformación total son fuertemente dependientes de la temperatura. Como se ha mencionado, a altas temperaturas, el flujo viscoso domina, por lo que $\varepsilon_E/\varepsilon_V(t) \approx 0$; por el contrario, $\varepsilon_V(t)/\varepsilon_E \approx 0$ a bajas temperaturas, por lo que la respuesta a la deformación es básicamente elástica. Para la mayoría de los vidrios cerámicos, a temperaturas ordinarias, la componente de la deformación viscoelástica es pequeña, tal que $\varepsilon_{VE}/\varepsilon_E = 0.001 - 0.03$. A la temperatura de transición vítrea, T_V, sin embargo, ε_{VE} y ε_E resultan comparables.

Pero, además de la temperatura, la presencia de óxidos modificadores (cuyo efecto se estudió en el Capítulo 4) puede alterar dicho comportamiento. Dado que el flujo viscoso exige el desplazamiento relativo de los grupos tetraédricos, la cuestión se ve facilitada si algunos de ellos están desconectados, que es precisamente lo que consigue la adición de óxidos modificadores. Los iones libres de los modificadores también afectan a la respuesta viscoelástica de los vidrios de óxidos. Usualmente, la componente viscoelástica de la deformación aumenta con la presencia de iones alcalinos débilmente enlazados, como consecuencia de su migración, a saltos, hacia posiciones vacías y energéticamente más favorables, bajo la acción de esfuerzos aplicados. Obviamente, estos saltos no van más allá de algunas distancias atómicas. Al eliminar el esfuerzo, cambia el carácter preferente de ciertas posiciones o sitios, lo que fuerza a que algunos iones vuelvan de nuevo a los sitios que ocupaban previamente a la aplicación del esfuerzo. Externamente, esto es observado como una recuperación de la deformación viscoelástica.

Los mecanismos de deformación en vidrios metálicos son similares a los de los vidrios cerámicos de óxidos. Sin embargo, aunque los módulos elásticos resultan parecidos, las proporciones en las que intervienen las distintas contribuciones de la Expresión (15.22), en especial las que describen la fluencia viscosa y viscoelástica, no lo son. Debido a que la unidad constitutiva básica es más simple y a la existencia de enlaces no direccionales, en los vidrios metálicos las viscosidades son mucho menores que en los vidrios de óxidos.

Es también destacable que la viscoelasticidad de los vidrios metálicos es causada por reajustes atómicos recuperables que tienen lugar bajo un esfuerzo aplicado. Dado que dichos reajustes atómicos son relativamente sencillos, las deformaciones viscoelásticas son mucho mayores que en los metales policristalinos y que las correspondientes a los vidrios de óxidos. En las proximidades de la temperatura de transición vítrea, T_V, la razón $\varepsilon_{VE}(t)/\varepsilon_E$ para un vidrio metálico puede ser tan alta como 200, lo que evidencia la facilidad relativa con la que los átomos se autorreordenan, mucho mayor que la de los grupos tetraédricos en los vidrios de óxidos (Figura 15.20).

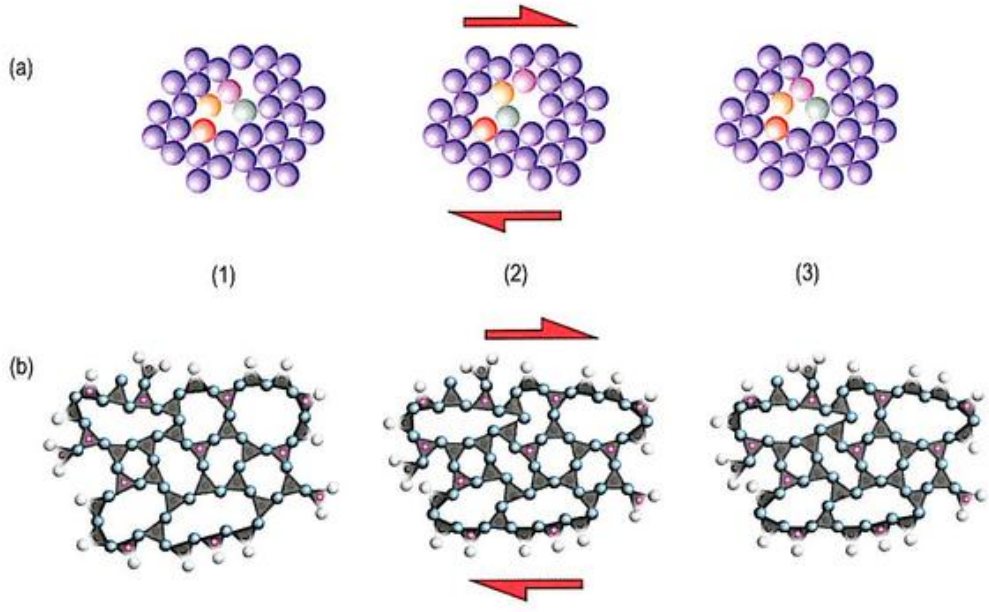


Figura 15.20. Fluencia viscoelástica provocada por un esfuerzo de cizalladura en: (a) un vidrio metálico (se destacan en colores los elementos que sufren desplazamiento), y (b) un vidrio cerámico. En ambos casos, el flujo se ve acompañado por saltos y reordenación de las unidades constitutivas implicadas: (1) situación original, (2) desplazamientos provocados por la aplicación de un esfuerzo, y (3) recuperación producida una vez eliminado el esfuerzo aplicado.

© Ediciones Paraninfo

Sin embargo, la mayor diferencia entre la respuesta mecánica de los vidrios metálicos y los de óxidos es que los primeros se deforman *plásticamente* a esfuerzos elevados y los vidrios de óxidos no. Entre los mecanismos de fluencia plástica y viscosa en vidrios metálicos, existen diferencias importantes, si bien ambos requieren desplazamientos atómicos relativos permanentes. El flujo viscoso usualmente tiene lugar de forma uniforme en todo el volumen del material, mientras que la deformación plástica está confinada dentro de pequeñas bandas de deformación. En el interior de dichas bandas, las deformaciones por cizalladura pueden ser bastante grandes (del orden de la unidad), pero la deformación global del material es relativamente menor debido a que las bandas ocupan solo una pequeña fracción del volumen total del vidrio. El comienzo de la deformación plástica está asociado con el desarrollo de estas bandas de deformación, ya que el esfuerzo de fluencia del material en el interior de la banda es menor que la del material libre de ellas. Por tanto, en un ensayo de tracción, la formación de la primera banda de deformación coincidirá con el valor de la resistencia a la tracción del material. Una vez que la banda se ha propagado a través de la sección de la muestra, el fallo tiene lugar en dicha banda.

La distinción esencial entre la mencionada plasticidad heterogénea a esfuerzos elevados y la fluencia viscosa a alta temperatura tiene que ver con la cantidad y distribución del volumen vacío dentro de la estructura del vidrio. A altas temperaturas, la existencia de una mayor cantidad de espacio libre hace posible que muchos (y distantes) átomos sean capaces de efectuar desplazamientos atómicos, lo que da lugar a una fluencia viscosa homogénea. A bajas temperaturas, el volumen libre es más pequeño, y los grandes esfuerzos provocan los primeros desplazamientos atómicos y una deformación local acompañada del consiguiente flujo plástico y la formación de una banda de deformación. Además, la diferencia de volumen entre el material dentro de una banda y el material no deformado adyacente a ella, lleva a una concentración de esfuerzos en la frontera entre estas regiones. Esta concentración de esfuerzos es suficientemente grande para que la deformación se propague en la banda bajo esfuerzos menores que el requerido para formar una segunda banda.

Materiales poliméricos

La respuesta a la deformación de los materiales poliméricos amorfos puede ser esquemáticamente descrita mediante un mapa de mecanismos de deformación similar al que sería necesario para describir la respuesta mecánica de los vidrios metálicos. También pueden encontrarse similitudes cualitativas y cuantitativas en el comportamiento de estos dos tipos de materiales. Por ejemplo, cuando los materiales poliméricos amorfos son sometidos a pequeños esfuerzos, a temperaturas próximas a T_v, la componente viscoelástica de su deformación es grande en comparación con la componente elástica (usualmente $\varepsilon_{VE}/\varepsilon_E \approx 100$), algo que también era cierto para los vidrios metálicos.

Además, el nivel de esfuerzo necesario para iniciar la deformación plástica de un polímero amorfo en las condiciones de grandes esfuerzos y bajas temperaturas es comparable al elevadísimo límite elástico exhibido por los vidrios metálicos (comparando esfuerzos normalizados, se entiende). Sin embargo, en la deformación permanente a baja temperatura de los materiales poliméricos amorfos están presentes muchas complejidades ausentes en el caso de los vidrios metálicos. Estas provienen directamente de la anisotropía de la estructura molecular polimérica.

A diferencia de los materiales cristalinos, cuyos módulos de elasticidad E varían muy poco en un rango térmico de varios cientos de grados en torno a la temperatura ambiente, el módulo elástico de los materiales poliméricos (el módulo de relajación) puede experimentar una notable variación con la temperatura, como se observa en la Figura 15.21. En esta se representa la variación de E frente a la temperatura, para un material polimérico típico constituido por cadenas polímericas lineales con distinto grado de cristalinidad y entrecruzamiento. Como se aprecia, una pequeña variación de temperatura (de unos 200 °C en estos gráficos) consigue que el valor de E varíe en un factor de 10^5.

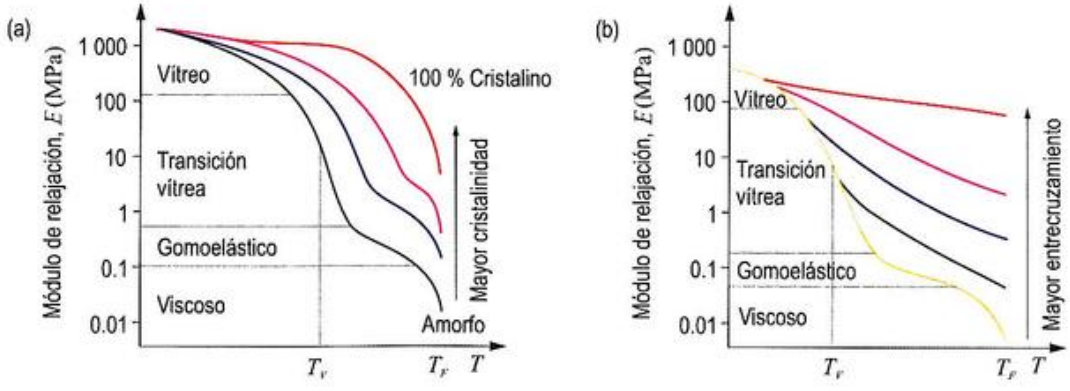


Figura 15.21. Dependencia térmica típica del módulo de relajación viscoelástico de los materiales poliméricos de cadena larga: (a) influencia del grado de cristalinidad y (b) influencia del grado de entrecruzamiento. Como siempre, T_v y T_F representan las temperaturas vítrea y de fusión del material.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Las dos figuras nos enseñan que los denominados regímenes **viscoso** y **vítreo** tienen lugar a temperaturas extremas, y que, entre ellos, se sitúa el comportamiento característico que podemos denominar **gomoelástico** o **gomoso**. La transición entre la zona *vítrea* y la *gomosa* se produce alrededor de la temperatura de transición vítrea. Nótese que pueden conseguirse cambios muy grandes en el módulo de relajación aumentando el grado de cristalinidad o de entrecruzamiento. En la práctica, muchos materiales poliméricos de interés, tales como el polietileno y el nailon, están constituidos por regiones cristalinas y amorfas. Aunque, para niveles de deformación bajos, la respuesta de estos materiales poliméricos semicristalinos difiere sustancialmente de la de los completamente amorfos, para deformaciones más altas, las reordenaciones moleculares que suceden durante la deformación son similares en ambas estructuras.

Régimen vítreo

Para valores de temperaturas tales que $T/T_v < 1$, el material polimérico se comporta como un vidrio sólido relativamente frágil. A esas temperaturas, el volumen no ocupado en la estructura prácticamente ha desaparecido porque las cadenas poliméricas están densamente empaquetadas, bien formando marañas amorfas, o bien cristales orientados al azar y rodeados por una matriz amorfa. El resultado de lo anterior es un elevado valor de E.

El esfuerzo aplicado (σ) estira los fuertes enlaces covalentes de la «columna vertebral» del polímero al tiempo que debilita los enlaces secundarios entre cadenas. Sumando la deformación de ambas contribuciones, se obtiene ε, la deformación neta:

$$\varepsilon = \sigma\left[f/E_p + (1-f)/E_s\right] \qquad (15.23)$$

donde E_p y E_s son los módulos asociados con los enlaces primarios y secundarios, respectivamente, y f es la fracción numérica de los enlaces primarios. Como, por definición, en el régimen vítreo, el módulo del material polimérico debe cumplir que $E = \sigma/\varepsilon$, entonces:

$$E = \left[f/E_p + (1-f)/E_s\right]^{-1} \qquad (15.24)$$

Un material polimérico sin entrecruzamiento tiene un valor de E típicamente entre 2 y 3 GPa. Si la fracción de enlaces primarios fuese mayor, lo mismo sucedería con E, y su valor podría llegar a aumentar hasta incluso los 10 GPa. Un aumento todavía más drástico de E puede conseguirse si el material polimérico se presenta en forma de fibras. Si este es el caso, cuando la fracción de enlaces primarios orientados en la dirección de la carga aumenta hasta el punto de que $f > 0.95$, los valores de E pueden dispararse. Por ejemplo, en el nailon reforzado por orientación, los valores de E pueden alcanzar los 100 GPa, valor cercano al del cobre.

Régimen gomoelástico (o gomoso)

Para temperaturas por encima de T_v, la región vítrea da paso a una meseta de comportamiento gomoelástico, que será más o menos apreciable según la microestructura del material polimérico. Debido a la mayor temperatura, el módulo E experimenta una caída de alrededor de tres órdenes de magnitud como consecuencia de la rotura parcial de enlaces secundarios. Las cadenas están muy débilmente enredadas entre sí, lo que hace posible que se estiren ante esfuerzos externos, y que se encojan y se enrollen de nuevo una vez que cesa la carga. Si solo existe una pequeña proporción de enlaces covalentes cruzados sin romper, el material polimérico se comporta como un verdadero *elastómero*. Puede entonces estirarse elásticamente y aumentar su longitud en varios cientos por cien y recuperar su longitud inicial cuando la carga cesa. Pero, si existe una alta proporción de enlaces cruzados, estos constituirán una red tridimensional de segmentos moleculares relativamente cortos. Si este es el caso, no existirán largas cadenas lineales arrolladas que permitan los alargamientos típicos de los elastómeros.

Por otra parte, si el material polimérico posee una alta masa molecular y/o gran número de enlaces entrecruzados, la etapa gomoelástica no estará presente y se pasará directamente, una vez superada T_v, a la región de comportamiento viscoso.

Régimen viscoso

Para temperaturas por encima de $1.5 \cdot T_v$, todos los enlaces secundarios se rompen y el módulo sufre otro gran descenso. Si el material está constituido por polímeros lineales, las cadenas moleculares pueden deslizarse de manera libre y comportarse como un líquido viscoso; sufre, por tanto, el denominado *flujo newtoniano* o *viscoso*. Como se observa en la Figura 15.21b, un alto grado de entrecruzamiento entre las cadenas deja sin efecto la rotura de los enlaces secundarios, por lo que el módulo E prácticamente no varía con el aumento de la temperatura.

Hemos discutido la influencia de la temperatura en el comportamiento de un material polimérico. Pero también la velocidad de deformación es un parámetro influyente, que puede decidir, por ejemplo, si la respuesta es de tipo elástico o viscoso. Esto puede ponerse de manifiesto perfectamente con la denominada *silly putty*. A este material polimérico (que se vende como juguete), puede dársele la forma que se desee, como si se tratara de plastilina. Pero, a diferencia de esta, cuando una masa de *silly putty* se deja caer contra el suelo, rebota elásticamente. Si trata de estirarse, entonces, fluye lentamente, como un líquido muy viscoso (Nota 15.6).

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

15.1. Dibuje la gráfica ε-t que resultaría de un ensayo de termofluencia realizado para una temperatura $< 0.4 \cdot T_F$.

15.2. Una aleación metálica debe trabajar a una temperatura de 575 °C durante largos periodos de tiempo soportando un esfuerzo de 105 MPa. Ensayos de termofluencia en este material han constatado que, en régimen estacionario y a esa misma temperatura, se produjo una deformación de 0.08 tras 200 h cuando el esfuerzo aplicado era de 300 MPa, y una deformación de 0.04 tras 1 050 h a 205 MPa. Determine el tiempo para el que se asegura una deformación inferior al 0.15 %.

Solución: $t = 2\,450.98$ h.

15.3. La alúmina es un material muy empleado para aplicaciones a elevada temperatura. Sabiendo que su energía de activación para la termofluencia es de 425 kJ/mol y que, en un ensayo a 1 000 °C y con un esfuerzo aplicado de 20 MPa, la velocidad de deformación ha sido de $8.52 \cdot 10^{-10}$ h^{-1}, determine:

a) El tiempo que puede estar trabajando una pieza de alúmina a 1 250 °C de modo que la deformación no supere el 1 % cuando el esfuerzo aplicado es de 20 MPa.

b) Si afecta mucho a la vida útil de la pieza el incremento de temperatura.

Dato: $R = 8.314$ J/(mol K).

Solución: (a) $t = 16\,103$ h. (b) La pérdida de duración es de 1 338.01 años.

15.4. Verifique que los coeficientes A de la Expresión (15.3) obtenidos para los mecanismos de Nabarro-Herring, Expresión (15.6), Coble, Expresión (15.7) y dislocacional, Expresión (15.8), tienen dimensiones de velocidad de deformación, esto es, de [s^{-1}].

Solución: Las dimensiones de A son s^{-1} en los tres casos.

15.5. Calcule la viscosidad de un material polimérico sabiendo que el esfuerzo aplicado baja desde 8 MPa hasta 6 MPa en un intervalo de tiempo de 600 s.

Dato: Considere que la dependencia de E con el tiempo es despreciable para el intervalo temporal considerado, $E = 1.2$ GPa.

Solución: $\eta = 2.5 \cdot 10^{12}$ Pa·s.

15.6. La relación entre la viscosidad de un material a una determinada temperatura, y a la temperatura de transición vítrea es 0.01. Estime la distancia que separa esta temperatura de la de transición vítrea.

Solución: $T - T_v = 18.51$ K.

15.7. En un ensayo, se ha determinado que la viscosidad de un material a 30 °C vale $2.5 \cdot 10^8$ Pa·s. Calcule cuál será la viscosidad cuando la temperatura sea de 50 °C.

Dato: $Q_v/R = 435$ K.

Solución: $\eta = 2.29 \cdot 10^8$ Pa·s

15.8. Dibuje los circuitos eléctricos que representarían analogías eléctricas de los modelos de Maxwell, Kelvin-Voigt y Zener.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

15.1. Los ensayos de termofluencia:
a) No siempre se realizan hasta que la muestra se rompe.
b) Solo tienen sentido si se extienden hasta que la muestra se rompe.
c) Se realizan a esfuerzos superiores al límite elástico del material ensayado.

15.2. En el periodo secundario de la termofluencia:
a) El endurecimiento por deformación es mayor que el ablandamiento.
b) El endurecimiento por deformación es igual que el ablandamiento.
c) El endurecimiento por deformación es menor que el ablandamiento.
d) La velocidad de deformación es directamente proporcional a la temperatura.

15.3. Durante la etapa primaria de la termofluencia, se cumple $\dot{\varepsilon}_E > \dot{\varepsilon}_A$; mientras que, en la terciaria, $\dot{\varepsilon}_E < \dot{\varepsilon}_A$ (en las que el subíndice A se refiere a ablandamiento y el E, a endurecimiento).
a) Verdadero.
b) Falso.

15.4. En la termofluencia:
a) La curva del ensayo de termofluencia presenta solo dos zonas bien diferenciadas.
b) La etapa primaria se caracteriza por tener la velocidad de deformación constante.
c) En la segunda etapa, la deformación es constante.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

15.5. La ley potencial de la termofluencia es:
a) $\dot{\varepsilon}_S = A^* \sigma^m \exp(Q_C/RT)$.
b) $\dot{\varepsilon}_S = A^* \tilde{\sigma}_F \sigma^m \exp(-Q_C/RT)$.
c) No es ninguna de las anteriores.

15.6. La etapa de termofluencia secundaria se caracteriza porque:
a) La deformación permanece constante.
b) La velocidad de deformación permanece constante.
c) El grado de deformación se acelera con el tiempo.
d) El material se rompe de forma transgranular.

15.7. El comportamiento superplástico se da con mayor facilidad en materiales a $T > 0.5 \cdot T_F$, tamaño de grano superior a 100 μm y que se deforman a velocidades del orden de 10^{-3} s^{-1}.
a) Verdadero.
b) Falso.

15.8. En relación a la termofluencia:
a) Da luar a un tipo de rotura frágil que ocurre a baja temperatura.
b) Ocurre en varias etapas, entre las que destaca la aparición de marcas típicas (*shell marks*).
c) La deformación del material se produce como consecuencia de unos esfuerzos cíclicos.
d) Ocurre en varias etapas, entre las que destaca una que se produce a velocidad de deformación constante.

15.9. La velocidad de deformación en la termofluencia es independiente de la temperatura.
a) Verdadero.
b) Falso.

15.10. Indique cuál de las siguientes afirmaciones es correcta:
a) El mecanismo de Coble solo es dominante a muy altas temperaturas, mientras que el de Nabarro-Herring puede activarse a menores temperaturas.
b) El mecanismo de Nabarro-Herring solo es dominante a muy elevados esfuerzos, mientras que el de Coble puede activarse a bajas temperaturas.
c) El mecanismo de Nabarro-Herring solo es dominante a muy altas temperaturas, mientras que el de Coble puede activarse a menores temperaturas.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

15.11. La velocidad de deformación en la termofluencia secundaria a baja temperatura está más influenciada por el tamaño de grano del material que en el caso de que la temperatura fuese más elevada.
a) Verdadero.
b) Falso.

15.12. En una rotura por termofluencia, aparecen, generalmente, las conocidas bandas de Lüders.
a) Verdadero.
b) Falso.

15.13. Las superaleaciones, en general, contienen elementos de aleación como el:
a) Cr y Al para mejorar su dureza a elevada temperatura y aligerar peso.
b) Al y Ti para producir precipitados ordenados muy estables con la temperatura.
c) Al para formar nitruros, responsables de su elevada dureza.
d) Ninguna de las anteriores es correcta.

15.14. El comportamiento viscoelástico es exclusivo de:
a) Materiales amorfos.
b) Materiales amorfos y cristalinos.
c) Materiales cristalinos.

15.15. La viscosidad de muchos materiales sigue la ley:
a) $\eta(T) = \eta_0 \exp(-Q_v/RT)$.
b) $\eta(T) = \eta_0 \exp(Q_v/RT)$.
c) $\eta(T) = A \cdot \sigma^m \exp(Q_C/RT)$.
d) $\eta(T) = A \cdot \sigma^{1/m} \exp(Q_C/RT)$.

15.16. En los ensayos de fluencia, se mide la variación con el tiempo del esfuerzo necesario para mantener una deformación fija.
a) Verdadero.
b) Falso.

15.17. En relación a las leyes que rigen el comportamiento viscoelástico:
a) El modelo de Maxwell puede asemejarse a un muelle.
b) El modelo de Maxwell puede asemejarse a un muelle y a un amortiguador en paralelo.
c) El modelo de Williams-Landel puede asemejarse a un muelle y a un amortiguador en paralelo.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

15.18. El principio de superposición tiempo-temperatura permite que datos obtenidos a alta temperatura y en una escala de tiempo rápida puedan usarse para determinar datos a menores temperaturas, pero en una escala de tiempo mucho más lenta.
a) Verdadero.
b) Falso.

15.19. Con relación al comportamiento viscoso de vidrios cerámicos de óxidos y metales amorfos:
a) En los vidrios de óxidos, solo a bajas temperaturas domina el flujo viscoso.
b) En los vidrios metálicos, las viscosidades son mucho mayores que en los vidrios de óxidos.
c) Los metales amorfos se deforman plásticamente a esfuerzos elevados y los vidrios de óxidos no.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

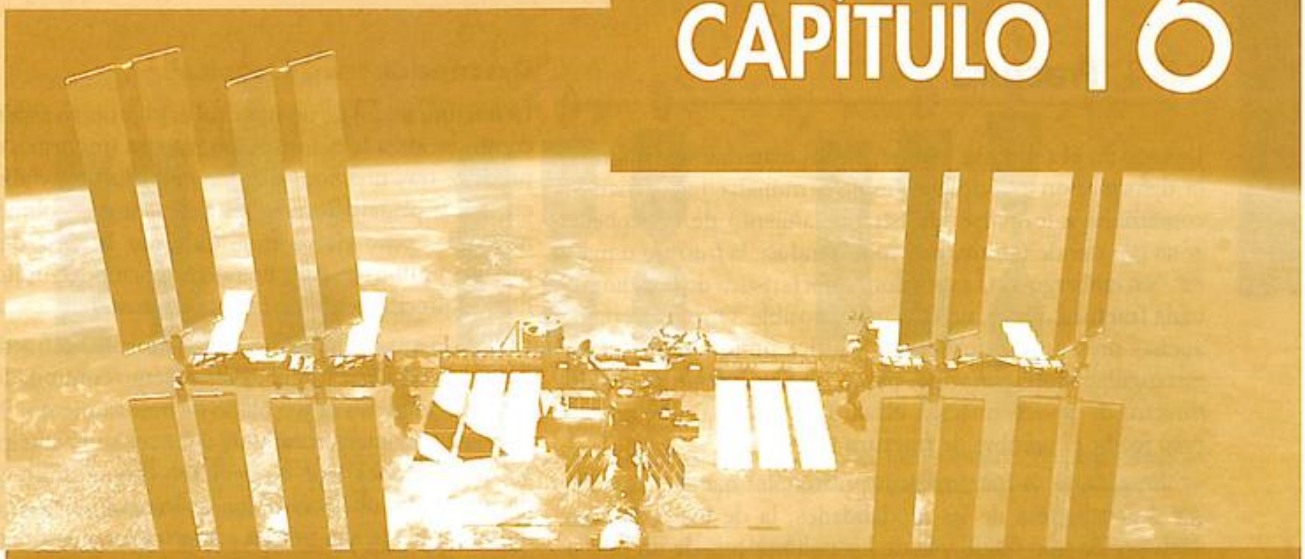
15.20. El módulo elástico de los materiales poliméricos no se ve muy afectado por la temperatura, pero sí por la deformación.
a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

15.1. (a); **15.2.** (b); **15.3.** (a); **15.4.** (d); **15.5.** (c); **15.6.** (b); **15.7.** (b); **15.8.** (d); **15.9.** (b); **15.10.** (c); **15.11.** (a); **15.12.** (b); **15.13.** (b); **15.14.** (a); **15.15.** (b); **15.16.** (b); **15.17.** (d); **15.18.** (a); **15.19.** (c); **15.20.** (b).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 16



Propiedades mecánicas de los materiales

Fallo mecánico

CONTENIDO

16.1. Fractura

16.2. Fractura por termofluencia

16.3. Fatiga

RECURSOS DIGITALES

Nota 16.1. Longitud de fibra crítica y resistencia a tracción

Nota 16.2. Valores críticos de la teoría de Griffith

Nota 16.3. Cerámicas tenaces

Nota 16.4. Parámetros de extrapolación

Nota 16.5. La regla de Palgrem-Miner

Nota 16.6. Recetas para combatir la fatiga

Adenda: Ensayos mecánicos (IV): Ensayo de impacto, ensayo de tenacidad a la fractura y ensayo de fatiga

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

16.1. Fractura

Dijimos en el Capítulo 14 que, en los materiales cristalinos, la deformación plástica uniforme terminaba justo cuando comenzaba a formarse un estrangulamiento de la probeta, zona por donde terminaría produciéndose la *fractura* o *rotura*[1]. Sin embargo, esta evolución, característica de la denominada **fractura dúctil**, no es la única posible. Otros materiales apenas presentan deformación plástica uniforme, ni sufren estrangulamiento, sino que pasan, prácticamente de modo directo, de la deformación elástica a la rotura, que en ese caso recibe el nombre de **fractura frágil**.

En general, la fractura de los materiales metálicos puede ser de cualquiera de las modalidades; la de los cerámicos suele ser de tipo frágil, y la de los poliméricos, de un tipo u otro dependiendo fuertemente de la temperatura de ensayo. Para complicar más las cosas, dependiendo de la magnitud del esfuerzo aplicado, de la temperatura, del tamaño de grano, de la velocidad de deformación, etc., un material puede exhibir una *fractura frágil* o *dúctil*.

Vimos también en el Capítulo 15 que, en el caso de materiales amorfos, los mecanismos de deformación nada tenían que ver con los presentes en materiales cristalinos, de ahí que la fractura de los primeros tampoco venga determinada por las mismas características que en los últimos.

En el estudio del proceso de fractura resulta extremadamente útil analizar la morfología y la apariencia de la superficie de fractura, porque a menudo proporciona pistas sobre el origen y el tipo de fallo sufrido por las piezas. Se trata de una tarea que no resulta tan fácil como la medida de otras magnitudes mencionadas en los capítulos anteriores. En los apartados que siguen analizaremos los aspectos más relevantes de esta caracterización, e indagaremos en los cambios microestructurales que sufre el material antes de romperse. Aunque existen tratamientos matemáticos rigurosos en este sentido, no están ampliamente consensuados, por lo que nos limitaremos aquí a una descripción más bien cualitativa.

16.1.1. Fractura dúctil

Como viene siendo habitual, abordaremos la descripción de este fenómeno desde los puntos de vista *macroscópico* y *microscópico*, comenzando, nuevamente, por el primero de ellos.

Descripción macroscópica[2]

La fractura dúctil de un material es el proceso esperado como continuación a la deformación plástica uniforme, es decir, se produce tras una considerable deformación y absorción de energía y, principalmente, es debida a una sobrecarga en el material. Como vimos en el Capítulo 14, a la deformación plástica uniforme sigue una deformación no uniforme cuyo final es precisamente la fractura del material.

En un ensayo de tracción, idealmente, la fractura podría llegar a producirse por el deslizamiento continuado de dislocaciones sobre un único plano de deslizamiento. Para ello, el esfuerzo tangencial resultante debe ser suficiente para mover las dislocaciones, que no deberían encontrar en el plano de deslizamiento obstáculos que las frenaran. Este es el caso del monocristal, de alta pureza y adecuadamente orientado, que aparece representado en la Figura 16.1a. La separación tiene lugar cuando los desplazamientos atómicos relativos, sobre el plano de deslizamiento más activo, igualan al diámetro de la pieza. Nótese, además, que para que una rotura de este tipo tenga lugar, las mordazas que soportan la probeta deben tener permitido el deslizamiento horizontal.

Pero no es este el caso más común; si las mordazas no pueden desplazarse horizontalmente, la fractura se producirá por rotura y no por deslizamiento. En un material monocristalino (Figura 16.1b) o policristalino (Figura 16.1c), deberán activarse otros sistemas de deslizamiento, hasta llegar a una fractura en la que sea posible una reducción de la sección del 100 %, acumulándose la máxima deformación en el material justo antes de la fractura.

Ninguno de estos, sin embargo, representa adecuadamente el modo de fractura de los materiales comúnmente usados en Ingeniería, donde la ductilidad se ve reducida, en muchos casos, por la presencia de poros y partículas de segunda fase o inclusiones que tienen una menor ductilidad que la matriz. El resultado habitual es una fractura con la morfología característica conocida como *en copa y cono* (representada esquemáticamente en la Figura 16.2a y en una muestra real en la Figura 16.2c). No obstante, la situación es incluso más compleja y, dependiendo de la distribución de esfuerzos en el interior de la muestra (lo que puede venir determinado por las dimensiones de la misma), esta rotura en copa y cono puede presentar algunas variantes: por ejemplo, si la muestra es lo suficientemente gruesa, la zona interior de la misma no romperá a 45° respecto a la dirección de tracción, sino según una superficie perpendicular a esta (Figuras 16.2b y 16.2c).

[1] Aunque muchos autores emplean también el término *ruptura*, aquí se respetará el criterio de la RAE, según el cual los términos *rotura* y *ruptura*, aun cuando aluden a la acción o efecto de romper o romperse, no son intercambiables. La recomendación es la siguiente: para realidades materiales, debería emplearse *rotura*, mientras que para realidades inmateriales, *ruptura*. De este modo, debería decirse «ruptura de negociaciones» y «rotura de una pieza».

[2] Al igual que en el capítulo anterior, en lo que sigue, se emplearán principalmente esfuerzos y deformaciones reales y no ingenieriles, ya que, cuando se persigue relacionar los resultados de los ensayos con los micromecanismos que operan internamente, se hace necesario el empleo de variables reales.

© Ediciones Paraninfo

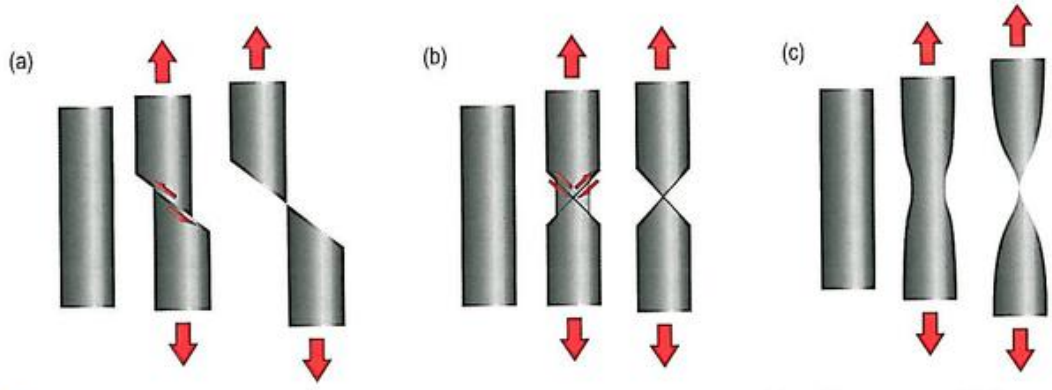


Figura 16.1. Tipos de fractura dúctil en las que actúan únicamente esfuerzos tangenciales en: (a) un bloque monocristalino con desplazamiento lateral de las mordazas permitido, (b) un bloque monocristalino con desplazamiento lateral de las mordazas impedido y (c) un material policristalino que alcanza un estrangulamiento del 100 %.

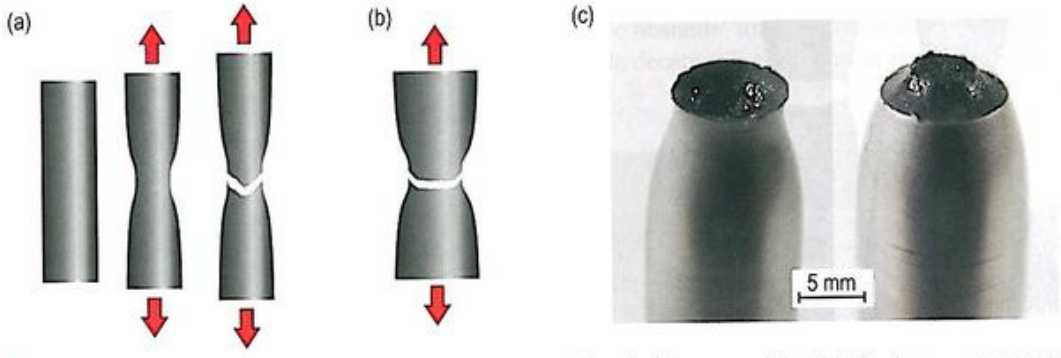


Figura 16.2. Muestra que ha sufrido una fractura dúctil en copa y cono: (a) evolución esquemática de la fractura en una muestra de sección reducida, (b) rotura final en una muestra de sección mayor, y (c) muestra metálica fracturada.

Descripción microscópica

Desde un punto de vista microscópico y para un material policristalino común, el proceso de fractura dúctil, el más habitual y deseado en los materiales ingenieriles, puede comprenderse en términos de procesos de nucleación y crecimiento de **microporos** (o **microcavidades**)[1], tal como se indica en la Figura 16.3.

Para una muestra a la que se someterá a esfuerzos de tracción (Figura 16.3a), una vez comienza el estrangulamiento de la sección en un determinado momento (Figura 16.3b), las condiciones de triaxialidad de esfuerzos en la zona del interior del cuello dan lugar a la formación de pequeños microporos aislados (Figura 16.3c). Estos nuclean heterogéneamente sobre las inclusiones y partículas de segunda fase y, probablemente, en los límites de grano. Los microporos crecen y terminan uniéndose —*coalescen*— y se genera así una

[1] *Microvoids*, en la bibliografía inglesa.

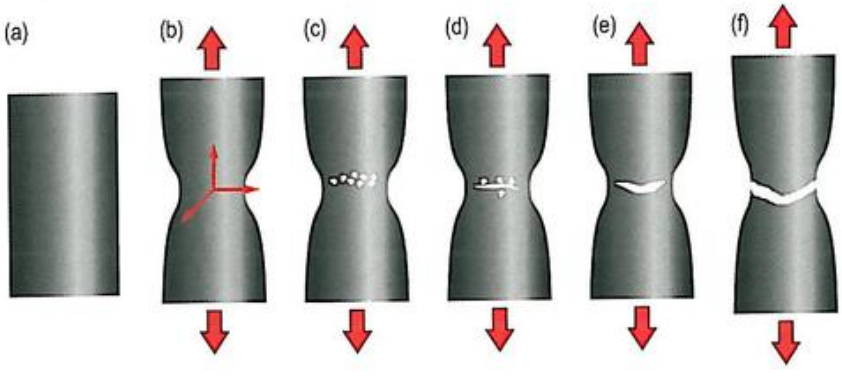


Figura 16.3. Etapas del desarrollo de una fractura en copa y cono en un material policristalino, justificada por coalescencia de poros: (a) situación inicial descargada, (b) inicio del estrangulamiento, (c) formación de microporos aislados, (d) coalescencia de microporos, (e) avance de la grieta, y (f) rotura final.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

grieta relativamente plana (Figura 16.3d), que se extiende hacia la periferia del estrangulamiento (Figura 16.3e). A medida que la grieta crece, llegará un momento en el que solo un anillo exterior, sobrecargado, mantendrá la unión de las dos partes de la muestra y la rotura final se vuelve entonces inminente (Figura 16.3f). La separación final de la sección puede ocurrir mediante una rotura por cizallamiento hacia la superficie externa de la pieza, que produce la mencionada configuración en copa y cono (Figura 16.4a), o mediante una rotura por desgarro, en la que se observan unos bordes externos que no son el resultado de la unión de microporos (Figura 16.4b).

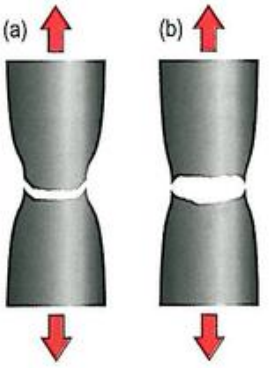


Figura 16.4. Forma final de una rotura de tipo dúctil en una muestra de sección considerable con: (a) morfología de copa y cono en el borde exterior y (b) rotura por desgarro en dicha zona exterior.

Un examen adicional de la superficie de fractura, con algo más de aumentos, revela la existencia de **hoyuelos**[1] (Figura 16.5). Los hoyuelos no son más que el resultado del material que se estira alrededor de algún punto de separación inicial, como puede ser la rotura de una partícula de segunda fase más frágil que la propia matriz (Figura 16.5b); es decir, son la manifestación de la presencia de microporos durante el proceso de fractura.

Por la naturaleza de los esfuerzos a los que se ven sometidos, dependiendo de su ubicación, los hoyuelos adoptan diferente forma (Figura 16.6): en la meseta de la rotura, si es que se produce, tienen forma redondeada y equiaxial, mientras que, sobre las paredes de los bordes del anillo exterior, en ángulo de ~45°, tienen forma inclinada o alargada. A su vez, dependiendo del modo de rotura de este anillo exterior, los hoyuelos a uno y a otro lado de la rotura tendrán forma complementaria, apuntando en direcciones opuestas en cada cara (rotura en copa y cono), o en la misma dirección (rotura por desgarro).

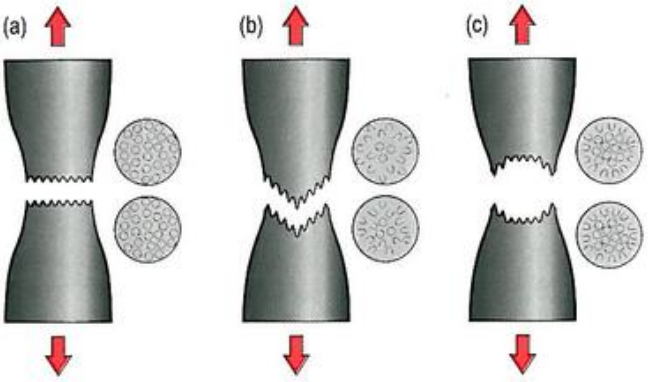


Figura 16.6. Esquemas de los hoyuelos típicos de una rotura dúctil: (a) muestra con meseta de rotura, (b) muestra con una rotura en copa y cono, y (c) muestra con rotura por desgarro.

Es posible, sin embargo, que la rotura dúctil tenga lugar sin la aparición de microporos. Ese es el caso de metales de muy alta pureza con estructuras CCC y CCI, en los que, por estar libres de inclusiones y otros defectos macroscópicos, el estrangulamiento puede llegar a ser del 100 %.

[1] *Dimples*, en la bibliografía anglosajona.

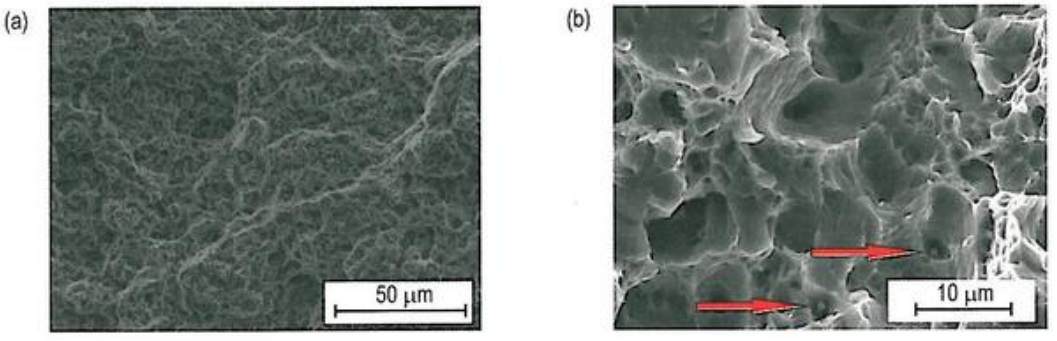


Figura 16.5. Imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) que muestran: (a) una superficie de fractura dúctil con hoyuelos y (b) un detalle de los hoyuelos, en los que, en algunos casos, pueden verse pequeñas partículas de precipitados que dieron lugar a su formación.

16.1.2. Fractura frágil

Tal como se procedió con la fractura dúctil, comenzaremos por una breve descripción desde la escala macroscópica, para luego proporcionar una explicación microscópica algo más detallada.

Descripción macroscópica

No todos los materiales rompen siguiendo las evoluciones microestructurales descritas en el apartado anterior. Muchos materiales rompen de modo frágil, siendo pequeña la deformación que experimentan antes de romperse y, por tanto, pequeña la absorción de energía. Tras deformarse elásticamente, estos materiales no soportan prácticamente deformación plástica uniforme ni tiene lugar en ellos la formación del cuello o estrangulamiento (Figura 16.7).

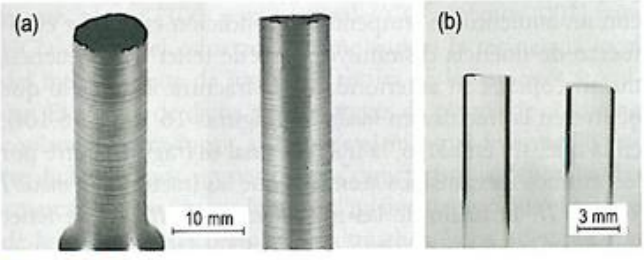


Figura 16.7. Rotura frágil de: (a) una muestra metálica y (b) una varilla de vidrio cerámico.

El resultado final es una muestra en la que la superficie de fractura es generalmente perpendicular a la dirección de tracción, y en la que, en muchas ocasiones, es posible determinar a simple vista el origen de la rotura y la dirección de propagación de la grieta que ha provocado dicha rotura. Esto último es posible gracias a las marcas, con un diseño característico en forma de V (**patrón en V**)[i], que provocan grietas no coplanares al avanzar y conectar el material intermedio entre ellas (Figura 16.8).

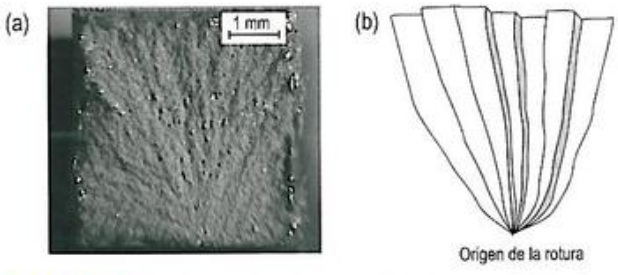


Figura 16.8. (a) Micrografía de la superficie de rotura frágil de una muestra metálica. (b) Esquema con indicación del origen y representación de la dirección de propagación de la rotura, que sigue el denominado *patrón en V*.

[i] En la bibliografía inglesa, aparece frecuentemente nombrado como *chevron pattern*.

Descripción microscópica

La causa de la rotura frágil es siempre el avance y la propagación de una grieta «catastrófica». Analizando en detalle la superficie fracturada, pueden descubrirse dos modalidades de propagación de la grieta: (i) la denominada **intergranular** y (ii) la denominada **transgranular**. Que la rotura corresponda a una u otra modalidad depende de si, en su avance, la grieta respeta los contornos de los límites de grano, o no los respeta y avanza atravesando los granos (Figura 16.9). Lógicamente, la naturaleza de los límites de grano, la resistencia de la unión entre distintos granos, o la presencia y resistencia de partículas de segundas fases en los mismos, pueden dar lugar a que se produzca una u otra modalidad. En principio, aquella que requiera menor energía (lo que, a priori, satisface la rotura transgranular, pues evita cambios bruscos en la dirección de propagación) será la que tendrá mayor tendencia a producirse. No obstante, una cierta debilidad de los límites de granos puede decantar la rotura hacia el modo intergranular.

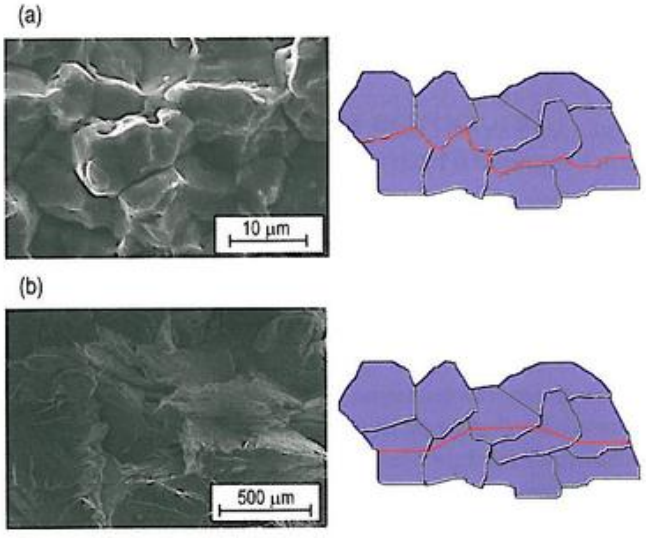


Figura 16.9. Imágenes SEM de la superficie de rotura y esquemas de una vista lateral (donde se indica el camino seguido por la grieta) en roturas de naturaleza: (a) intergranular y (b) transgranular.

Existen tanto razones intrínsecas como extrínsecas para que los materiales presenten un comportamiento de tipo frágil. Entre las extrínsecas, cabe señalar la presencia de grietas superficiales e internas, y de muescas creadas durante su mecanizado, o poros internos, que no se eliminaron durante su procesado[ii].

[ii] Dado que los materiales cerámicos no pueden fundirse con facilidad, a menudo, son conformados por prensado y sinterización del material en polvo. Los poros y microcavidades con formas agudas que subsisten tras el proceso de consolidación constituyen grietas en potencia. En el caso de piezas metálicas, fabricadas por moldeo, los poros se generan por la presencia del gas que queda ocluido en el líquido, por el gas originado por reacciones químicas, o por las contracciones que tienen lugar.

© Ediciones Paraninfo

Entre las razones intrínsecas, cabe señalar la presencia de enlace covalente o iónico, en el caso de fractura de materiales cerámicos y de algunos tipos de polímeros. Si este es el caso, como el movimiento de las dislocaciones implica la rotura de estos fuertes enlaces, las dislocaciones pierden movilidad y se multiplican con suma dificultad (lo que limita la deformación plástica), por lo que aquellas pierden protagonismo.

Para los materiales metálicos, el motivo de este tipo de rotura dependerá del modo concreto en el que ocurra. Puede distinguirse una primera categoría, denominada *modo I*, que ocurre en materiales intrínsecamente frágiles a bajas temperaturas y bajos niveles de esfuerzo, y que puede ser de naturaleza tanto transgranular como intergranular (Figuras 16.10a y 16.10b). Lo característico de la fractura en *modo I* es que se inicia por grietas o defectos preexistentes, normalmente de dimensiones mayores que el tamaño de grano del material. Los bajos niveles de esfuerzo necesarios para la rotura indican que, con anterioridad a la misma, no han tenido lugar en el material fenómenos de fluencia macroscópica ni microscópica, al menos más allá de un pequeñísimo volumen alrededor de la punta de la grieta, que se propaga gracias a la rotura de los enlaces atómicos. Como se verá más adelante, en el Apartado 16.1.6, el estudio de la propagación de grietas de este tipo dio lugar a la rama del Conocimiento que se denomina *Mecánica de la Fractura*.

La fractura en *modo II* viene precedida por una fluencia a nivel microscópico distribuida por todo el material, y también ocurre en las modalidades trans e intergranular. (Figuras 16.10c y 16.10d). Este modo de fractura tiene lugar a niveles de esfuerzo mayores que los del *modo I*, en materiales libres de defectos o con defectos menores que un cierto tamaño crítico, normalmente del orden del tamaño de grano. El nivel de esfuerzo alcanzado como consecuencia de las solicitaciones externas es suficiente como para que se active el deslizamiento o el maclado en ciertos sistemas de deslizamiento, en granos orientados favorablemente respecto al eje de tracción. Esta microfluencia, cuando el movimiento de las dislocaciones está entorpecido[7], dará lugar a una concentración de dislocaciones en los obstáculos que se encuentren en sus planos de deslizamiento. El esfuerzo aplicado, magnificado por la acumulación de las dislocaciones, producirá en estos lugares la formación de una microgrieta que, una vez alcanzado cierto tamaño crítico, se propagará rápidamente en dirección perpendicular a la de tracción, y por toda la sección, mediante la rotura de enlaces atómicos, dando lugar a una superficie de rotura brillante y granular. Otros mecanismos, como la intersección de dislocaciones pertenecientes a distintos planos de deslizamiento, pueden dar también lugar a la formación de una microgrieta crítica. En otros casos, es necesario seguir aumentando el esfuerzo para propagar la grieta, y la fractura se verá más influida por los mecanismos de propagación que por los de nucleación de la grieta.

La fractura en *modo III* ocurre cuando la resistencia a la fluencia macroscópica iguala al esfuerzo necesario para la propagación de la grieta. Esto ocurre con mayor facilidad con un aumento de temperatura, condición en la que el esfuerzo de fluencia disminuye, y puede tener lugar fluencia macroscópica con anterioridad a la fractura. Esto es lo que ocurre en la fractura en *modo III* (Figuras 16.10e y 16.10f), en la que, sin embargo, la fractura final es frágil y ocurre por los mismos mecanismos atómicos que las fracturas en *modo I* y *modo II*. El inicio de las grietas en *modo III* puede tener lugar por procesos iguales o similares a los del *modo II*, en el sentido en que el inicio está causado por incompatibilidades en la deformación plástica.

En las roturas de tipo transgranular, la grieta formada (*modo II* o *III*) o preexistente en el material (*modo I*) suele avanzar por los denominados **planos de clivaje** o **de fractura** (general-

[7] Como sucede en materiales con estructura cristalina HC, donde solo existen tres sistemas de deslizamiento, o en materiales con estructura CCI, donde, a pesar de existir mayor número de sistemas de deslizamiento, estos no son de la máxima calidad posible.

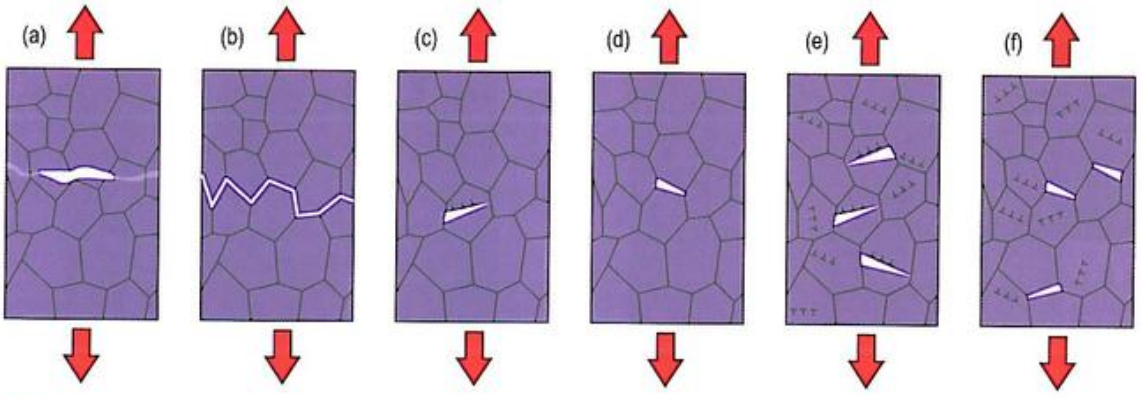


Figura 16.10. Clasificación de los distintos tipos de fractura frágil en materiales metálicos: (a) *modo I* transgranular, (b) *modo I* intergranular, (c) *modo II* transgranular, (d) *modo II* intergranular, (e) *modo III* transgranular y (f) *modo III* intergranular.

© Ediciones Paraninfo

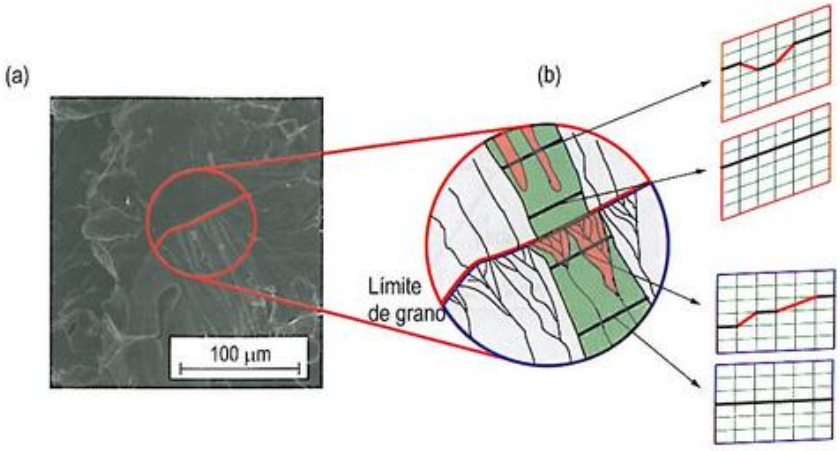


Figura 16.11. Avance de una grieta en una fractura frágil transgranular: (a) fractografía donde se observan las denominadas *marcas de río* y (b) representación esquemática del origen de dichas marcas, debidas al cambio de orientación entre los granos considerados.

mente, planos {100} para materiales CCI y planos {001} para HC[*]) cuando el esfuerzo actuante supera la resistencia local del metal, lo que da lugar a la rotura de las uniones atómicas. El avance de dicha grieta a través de planos de clivaje no coplanares dará lugar, al romper el material intermedio entre dichos planos, a unas marcas características denominadas «marcas de río», que se forman al mismo tiempo que el avance de la grieta, y que permiten, en muchos casos, identificar la zona de origen de la misma («río arriba»). Dichas marcas se desarrollan tanto más fácilmente cuanto mayor sea la temperatura a la que ocurre la rotura de la pieza. Dado que dichos planos intermedios no son los más favorables para la rotura, los planos de clivaje no coplanares tienden a unirse en un único plano; si bien, al avanzar la rotura y adentrarse en un nuevo grano, la desorientación del mismo respecto al anterior hará que la grieta vuelva a avanzar por planos de clivaje no coplanares, repitiéndose el proceso descrito (Figura 16.11).

Por otra parte, el otro tipo de rotura frágil mencionado, la rotura intergranular, aunque no tan frecuente, es también posible cuando alguna de las características que se enumeran a continuación se halla presente.

En primer lugar, la ausencia de suficientes sistemas de deslizamiento que permitan la deformación de los granos a la forma impuesta por sus vecinos (debe recordarse a este respecto que en los límites de granos es necesario un mayor número de sistemas de deslizamiento para mantener la continuidad). En segundo lugar, la presencia en los límites de grano de gran cantidad de partículas frágiles de segunda fase y/o con mala unión matriz-partícula. Y en tercer lugar, la segregación de un elemento o compuesto frágil en los límites de grano cuando la presencia de una capa de unos pocos átomos de espesor es suficiente para causar la fragilización.

[*] {0001}, en notación de Miller-Bravais.

En cualquiera de estos casos, la rotura avanza de modo intergranular siguiendo el camino marcado por los límites de grano.

16.1.3. Influencia de la estructura cristalina y la temperatura

El tipo de estructura cristalina es una de las razones principales por las que los sólidos muestran fracturas dúctiles o frágiles. Pero conviene no olvidar que el comportamiento de los materiales también puede variar en función de la temperatura y del nivel de esfuerzo aplicado.

Por ejemplo, los metales CCC son intrínsecamente dúctiles debido a su baja resistencia a la fluencia y al gran número de sistemas de deslizamiento posibles en esta estructura cristalina. Este tipo de metales se deforma plásticamente, normalmente, a niveles de esfuerzo por debajo de los requeridos para propagar las grietas de fractura. Los sistemas de deslizamiento disponibles permiten, además, la relajación de incompatibilidades en la deformación plástica, evitando la formación de microgrietas precursoras de una fractura frágil.

En la Figura 16.12a se muestra el tipo de rotura en materiales CCC para distintas combinaciones de esfuerzo y temperatura, y se observa que, para niveles de esfuerzo suficientemente altos, se produce una fractura dúctil. Cuando el esfuerzo aplicado no es suficiente para provocar la fractura dúctil del material, la fractura solo puede producirse por mecanismos propios de altas temperaturas, que estudiaremos debidamente en el Apartado 16.2. El único tipo de fractura a baja temperatura que aparece en la gran mayoría de los metales con estructura CCC es la fractura dúctil transgranular y, como puede observarse en la Figura 16.12a, solo ocurre para unas muy limitadas combinaciones de valores de esfuerzo y temperatura.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

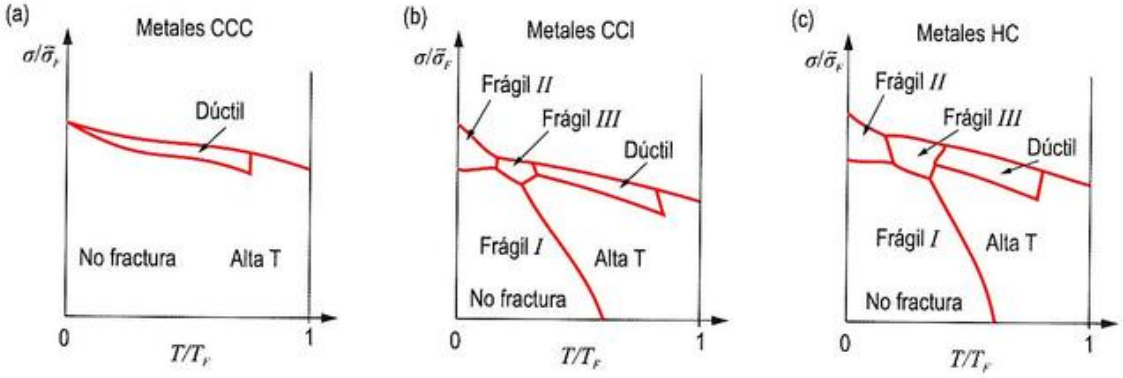


Figura 16.12. Forma de rotura en función de la temperatura y del nivel de esfuerzo aplicado, para metales con estructura cristalina: (a) CCC, (b) CCI y (c) HC.

Para el caso de metales de transición CCI (Figura 16.12b), se observa una mayor tendencia a la fractura frágil que en los de transición CCC. Esto es consecuencia de la fuerte dependencia respecto a la estructura cristalina de la resistencia a la fluencia plástica, lo que conduce, a bajas temperaturas, a un límite elástico mayor que el esfuerzo necesario para la propagación de una grieta (favoreciéndose, por tanto, una fractura frágil).

En la Figura 16.12b se observa que, para el caso de materiales CCI, se dan los tres modos de fractura frágil anteriormente comentados para combinaciones concretas de esfuerzo y temperatura, y que la fractura dúctil solo ocurre para temperaturas por encima de, aproximadamente, $0.3 \cdot T_F$. La fractura en *modo I* ocurre para bajas temperaturas y bajos niveles de esfuerzo, siempre que existan con anterioridad defectos suficientes en el material. Para que la fractura ocurra en *modo II*, debe alcanzarse un nivel de esfuerzo que permita nuclear microgrietas internas por flujo plástico y propagar esas grietas una vez que hayan sido formadas. A las temperaturas más bajas, el esfuerzo de microfluencia para nuclear las microgrietas es el valor crítico, mientras que, a mayores temperaturas, el esfuerzo de propagación de la grieta puede exceder el esfuerzo de microfluencia, y el primero define el esfuerzo de transición de la fractura en *modo I* a *modo II*.

Los *modos* de fractura *I* y *II* para la mayoría de los metales CCI pasan a ser del *modo III* para mayores temperaturas, debido a la rápida disminución del límite elástico bajo estas condiciones, lo que da lugar a un flujo plástico generalizado previo a la fractura. A temperaturas aún mayores, la fractura tiene carácter dúctil.

Para el caso de metales HC (Figura 16.12c), se observa también una fractura frágil para bajas temperaturas, pero para niveles de esfuerzo algo superiores a los observados en los metales CCI.

Todas estas posibilidades de tipo de rotura adquieren especial importancia en los metales CCI, para los que se ha indicado que puede producirse tanto rotura dúctil como frágil dependiendo de la temperatura. Esto hace que sea de primordial importancia definir aquella temperatura para la que se produce la denominada **transición dúctil-frágil**, ya que un inesperado descenso de la temperatura puede acarrear una rotura de tipo frágil, por tanto con menor absorción de energía, y que puede originar fallos catastróficos en los materiales.

La *transición dúctil-frágil* cobra aún más importancia cuando los ritmos de deformación son elevados (entre 10^2 y 10^3 s^{-1}). Se han diseñado diversos procedimientos para realizar ensayos bajo estas condiciones de deformación, entre los cuales, el más conocido es el denominado **ensayo Charpy** (Figura 16.13). En este ensayo, un péndulo pesado se eleva una altura h_0, y se libera para que en su descenso golpee y rompa una probeta de material. El péndulo, tras la rotura, sigue su trayectoria elevándose hasta una altura h_f. De este modo, conocidas las alturas h_0 y h_f, se puede calcular la diferencia de energías potenciales del péndulo, que será la energía absorbida por el impacto con la probeta. A la capacidad de un material para resistir un impacto, suele denominársela **tenacidad al impacto** (en la Adenda de este capítulo, encontrará más detalles acerca de estos ensayos).

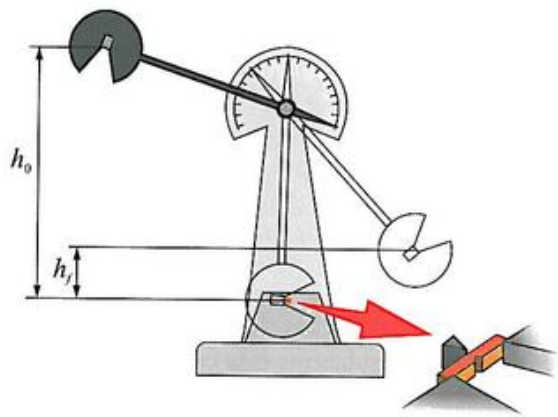


Figura 16.13. Esquema de un ensayo de impacto en la modalidad conocida como *ensayo Charpy*.

Ejercicio resuelto 16.1

La tabla siguiente muestra los resultados de una serie de ensayos de impacto Charpy.

a) Realice un ajuste de la nube de puntos con una función analítica apropiada.

b) Determine, a partir de ese ajuste, la temperatura de transición dúctil-frágil.

Temperatura (°C)	-50	-40	-30	-20	-10	5	20	40	50	60	70	80	95
Energía absorbida (J)	12	12	18	25	34	50	84	123	145	149	157	161	164

En la Figura 16.14, se reúnen diferentes curvas que muestran las tendencias en los resultados de una serie de ensayos de impacto realizados con distintos materiales metálicos. Como puede comprobarse, en algunos casos, se produce un cambio abrupto en torno a una determinada temperatura, aunque, en otros (metales con estructura CCC), no parece existir dicha transición.

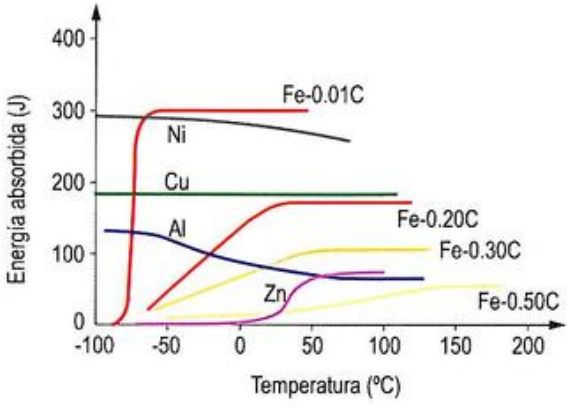


Figura 16.14. Variación de la energía de impacto con la temperatura. Puede comprobarse que, para algunos materiales, como en los aceros de bajo contenido en carbono, la transición dúctil-frágil es verdaderamente abrupta.

16.1.4. Fractura de materiales poliméricos

La deformación plástica y la rotura de los materiales poliméricos dependen del tipo de material considerado. Los termoestables presentan una fractura de tipo frágil, asociada a la rotura de los enlaces covalentes de las cadenas y de los entrecruzamientos. Los termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil dependiendo de la temperatura, pudiendo experimentar una *transición dúctil-frágil* como la comentada en el apartado anterior, que se producirá a una temperatura estrechamente relacionada con la T_v. En general, la fractura frágil se ve favorecida por bajas temperaturas o altas velocidades de deformación. La dúctil requiere condiciones contrarias a las anteriores, para así favorecer la movilidad de las cadenas moleculares de la estructura polimérica.

Particularizando, en los termoplásticos, su rotura sobreviene debido a la formación de **microfisuras**[*], regiones

[*] En inglés, se distingue entre *crack*, equivalente a nuestro término *grieta*, y *craze*, que significa *grieta* también, aunque con matices y es específica de los materiales poliméricos. Es difícil encontrar un término apropiado en castellano, y los distintos autores no se ponen de acuerdo. En este libro, en el contexto de los materiales poliméricos, se empleará el término *microfisura* porque parece gozar de mayor aceptación.

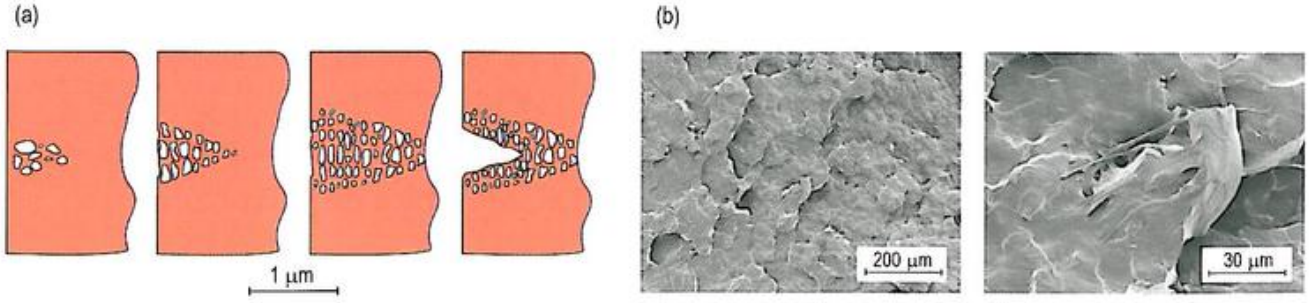


Figura 16.15. (a) Evolución de la formación de microfisuras en una muestra polimérica deformada plásticamente. (b) Aspecto de la superficie de rotura de una muestra de polipropileno ensayada a una velocidad de 20 mm/min.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

traccionadas asociadas a heterogeneidades del material que alcanzan tamaños micrométricos y, que normalmente se propagan en dirección perpendicular a la del esfuerzo. Estas otorgan cierto color blanquecino al material y, a menudo, pueden observarse cuando un material polimérico es doblado reiteradamente por una misma zona. Los materiales termoplásticos sometidos a tracción desarrollan estas *microfisuras* dentro de la matriz deformada (Figura 16.15). Fibras de matriz estiradas en la dirección de tracción rodean a las microfisuras, que, al aumentar el esfuerzo suficientemente, llegan a unirse y a convertirse en auténticas grietas.

16.1.5. Fractura de materiales híbridos

Centrándonos en el caso de unos de los materiales híbridos más habituales, los de matriz polimérica reforzados con fibras (Figura 16.16), aun cuando ni la matriz ni las fibras sean materiales tenaces (es decir, su comportamiento es de tipo frágil, requiriéndose poca energía para su fractura), sucede a menudo que el material híbrido resultante de su combinación tiene una tenacidad significativamente mayor. De modo cualitativo, la razón puede entenderse en la Figura 16.16b, en la que una grieta se propaga transversalmente al eje de la fibra. Se constata experimentalmente que si las fibras tienen una longitud menor que la denominada **longitud crítica**, ℓ_c (véase la Nota 16.1 para el cálculo de este valor), no llegarán a romperse. En su lugar, la grieta irá abriéndose al tiempo que las fibras deslizan y se extraen de la matriz, aumentando así el área de la superficie de fractura, lo que requiere cierta energía adicional. Por el contrario, las fibras con longitudes superiores a ℓ_c sufrirán fractura.

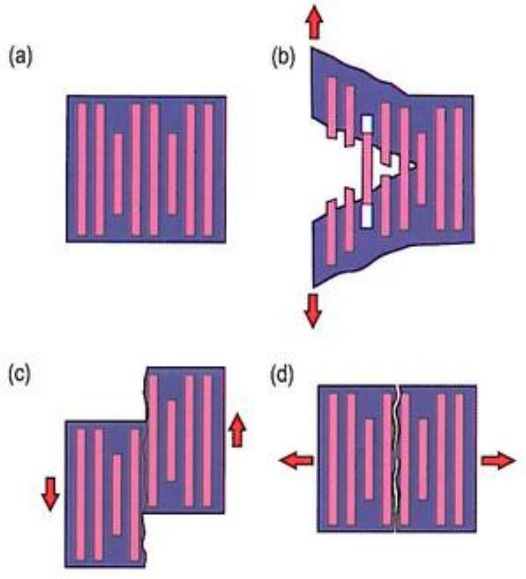


Figura 16.16. Modelos de fractura en material híbrido fibrilado (reforzado por fibras): (a) situación inicial, (b) sometido a tracción en la dirección a las fibras, estas son arrancadas de la matriz y también fracturan, (c) fallo interficial fibra/matriz bajo esfuerzos de cizalladura, y (d) fractura de la matriz bajo esfuerzos de tracción normales a las fibras.

Una situación completamente diferente se presenta cuando las grietas avanzan paralelamente a la dirección de las fibras (Figuras 16.16c y 16.16d); entonces, las grietas pueden propagarse a lo largo de la interficie fibra-matriz o a través de la propia matriz, en respuesta a esfuerzos cortantes o de tracción. Tanto el arranque de las fibras como la rotura en la interficie con la matriz denotan la importancia de la buena adhesión interficial entre refuerzo y matriz.

Se han propuesto distintos modelos teóricos que intentan estimar las propiedades mecánicas a la fractura del material híbrido fibrilado. Todos ellos tienen en cuenta, de algún modo, la energía necesaria para despegar las fibras de la matriz que las hospeda, así como la energía necesaria para fracturar las propias fibras. Analizando algunos de dichos modelos, puede concluirse que dos son las vías para mejorar la resistencia a la fractura del material híbrido: aumentando la resistencia a la cizalladura de la matriz, y/o aumentando la resistencia a la fractura de las propias fibras.

De forma muy elemental, puede estimarse la resistencia a la tracción del material híbrido con fibras alineadas en la dirección de tracción, σ_F, a través de alguna de las tres expresiones que siguen (Nota 16.1), dependiendo del valor de la longitud de las fibras.

Si las fibras tienen exactamente la longitud crítica ($\ell = \ell_c$), entonces:

$$\sigma_F = \tfrac{1}{2}\sigma_F^{(f)}\phi_f + \sigma_F^{(m)}\phi_m \qquad (16.1)$$

En cambio, si $\ell < \ell_c$, entonces:

$$\sigma_F = \frac{\overline{\tau}_f \ell}{D}\phi_f + \sigma_F^{(m)}\phi_m \qquad (16.2)$$

Y, por último, si $\ell > \ell_c$, entonces:

$$\sigma_F = \sigma_F^{(f)}\left(1 - \frac{\ell_c}{2\ell}\right)\phi_f + \sigma_F^{(m)}\phi_m \qquad (16.3)$$

donde ϕ_f y ϕ_m son las fracciones volumétricas de la fibra y de la matriz, respectivamente.

16.1.6. Mecánica de la Fractura

En 1920, A. A. Griffith formuló una simple pero elegante teoría para explicar la fractura de los materiales frágiles y, en particular, de los filamentos de vidrio. En su argumentación, Griffith suponía que la existencia de grietas desempeñaba un importantísimo papel en la resistencia del material. Su teoría

© Ediciones Paraninfo

y sus predicciones sirvieron de base para la muy activa área de conocimiento conocida como **Mecánica de la Fractura**. Con modificaciones adecuadas, esta es aplicable a todo tipo de materiales, y merece la pena, por lo tanto, presentar algunos de sus planteamientos y conclusiones más relevantes.

En su teoría, Griffith argumentó que las grietas superficiales e internas en piezas sometidas a cargas aumentan grandemente los esfuerzos locales, en comparación con aquellos que actúan en el material libre de defectos, pudiendo provocar la fractura de los mismos. Este resultado intuitivo se ilustra en la Figura 16.17, donde una pieza en forma de lámina que contiene cavidades elípticas, tanto en la superficie como en el interior, es sometida a una fuerza de tracción, F.

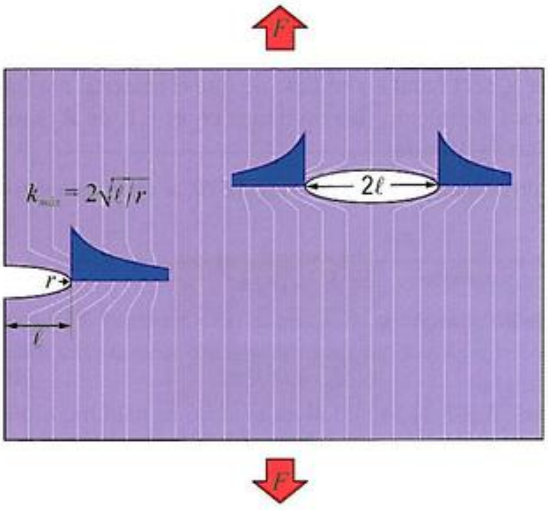


Figura 16.17. Concentración de esfuerzos en torno a grietas internas y superficiales en un sólido sometido a tracción uniforme. Las líneas paralelas denotan la presencia de esfuerzo uniforme.

En la porción de la lámina libre de defectos, las líneas de fuerza no se ven perturbadas, lo que significa que la distribución de esfuerzos es uniforme y toma el valor nominal σ_0 (la carga dividida por el área de la sección). Pero, en la vecindad de las grietas, las líneas se hallan concentradas (un mayor número de líneas de fuerza por unidad de área significa un esfuerzo más intenso en esas zonas).

Se define el **factor de concentración de esfuerzos**, k, como la razón entre el esfuerzo amplificado y el nominal, esto es, $k = \sigma/\sigma_0$. Para grietas superficiales planas con forma elíptica, el valor máximo de k se localiza en la punta de la grieta y viene dado por:

$$k_{máx} = 2\sqrt{\ell/r} \qquad (16.4)$$

donde ℓ es la longitud del semieje mayor de la grieta y r es el radio de curvatura en la punta de la grieta. Se desprende de la Expresión (16.4) que, cuanto más aguda y más grande sea la grieta[10], mayor será el valor de $k_{máx}$, pudiendo alcanzar valores superiores a 1 000, lo que evidentemente puede llegar a provocar la rotura frágil del material en la punta de la grieta, que al avanzar afectará a toda la pieza.

En los materiales metálicos (fuera del ámbito de aplicación de la teoría original de Griffith), los elevados esfuerzos en la zona contigua a la punta de la grieta causan una deformación plástica local que endurece al material de dicha zona. Es este efecto el que frena el avance de la grieta. Pero como en los materiales frágiles no existe ningún mecanismo que pueda actuar del mismo modo, la grieta se propagará con mucha facilidad. La amplificación del esfuerzo en la punta de la grieta, junto con la carencia de dislocaciones y de deformación plástica que puedan absorber o disipar la energía de deformación, constituyen una desastrosa combinación. De manera simplificada, podemos decir que los materiales metálicos son tenaces y los cerámicos no: los primeros se deforman plásticamente antes de la fractura, en tanto que los segundos no pueden deformarse sin romperse.

Sobre esta base, podemos comprender por qué los materiales cerámicos responden de forma diferente a la tracción que a la compresión. Los módulos de Young medidos en ambas situaciones son virtualmente idénticos; sin embargo, la resistencia a la fractura a la compresión es típicamente de 5 a 10 veces superior a la de tracción, ya que a compresión se impide el crecimiento de las grietas y, por tanto, del factor de concentración de esfuerzos.

Griffith demostró (Nota 16.2) que para un material frágil sometido a un esfuerzo, σ, una grieta se vuelve inestable (esto es, avanza sin parar) siempre que supere cierta *longitud crítica*, ℓ^*, dada por:

$$\ell^* = 2\gamma E/(\pi\sigma^2) \qquad (16.5a)$$

siendo E el módulo de elasticidad y γ, la energía superficial específica. Alternativamente, para cualquier longitud de grieta, esta se volverá inestable siempre que el esfuerzo supere cierto valor crítico, σ^*, dado por:

$$\sigma^* = \sqrt{2\gamma E/(\pi\ell)} \qquad (16.5b)$$

siendo ℓ, la longitud del semieje mayor de la grieta.

Las expresiones anteriores pueden ser también aplicables a materiales dúctiles si la energía superficial γ se sustituye por una γ_E que tenga en cuenta no solo la energía libre superficial de la grieta, sino también la energía de deformación

[10] La amplificación de esfuerzos no es exclusiva de los defectos microscópicos pues también puede ocurrir en discontinuidades macroscópicas internas (por ejemplo poros y orificios), en cantos de ángulos vivos o en entallas de grandes estructuras.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

plástica que tiene lugar en la punta de la grieta. En ese caso, las expresiones resultantes serían:

$$\ell^* = 2\gamma_E E/(\pi\sigma^2) \qquad (16.6a)$$

$$\sigma^* = \sqrt{2\gamma_E E/(\pi\ell)} \qquad (16.6b)$$

Ejercicio resuelto 16.2

Se dispone de una muestra de un acero con σ_{LE} de 1 500 MPa.

a) Si dicha muestra contiene una grieta superficial circular, determine qué esfuerzo máximo puede aplicarse sin que ocurra deformación plástica local en la vecindad de la grieta.

b) Si en la misma muestra existe una grieta superficial elíptica que tiene un radio de curvatura igual a 0.5 mm, calcule hasta qué profundidad (o tamaño) puede llegar una grieta sin que se produzca deformación plástica si el esfuerzo aplicado es de 250 MPa.

Ejercicio resuelto 16.3

Estime el tamaño mínimo de la grieta que iniciaría una fractura frágil para un material con $E = 6\cdot10^{10}$ Pa, $\sigma^* = 5\cdot10^8$ Pa y $\gamma = 10^2$ J/m².

Una de las consecuencias que puede extraerse de la Expresión (16.6b) es que el esfuerzo de fractura se verá reducido para materiales con grietas grandes (ℓ grandes). Esta predicción se ha confirmado mediante medidas en fibras muy finas y *fibrículas*[11] que no pueden tener ni muchas ni grandes grietas. Se ha encontrado que este tipo de fibras tiene una resistencia a la fractura mucho mayor que la del mismo material en forma de bloque (masivo). Este efecto de reducir el tamaño y el número de grietas también puede demostrarse tratando la superficie de una varilla de vidrio con ácido fluorhídrico diluido. Tras ese tratamiento, el vidrio puede doblarse elásticamente con un radio de curvatura menor que sin tratamiento superficial (Figura 16.18).

A la vista de las Expresiones (16.5) y (16.6), parece conveniente la introducción de una nueva magnitud mecánica característica de cada material, que denominaremos **tenacidad a la fractura**, K_c, que representa la dificultad para el avance de una grieta en un material, y que se define como:

$$K_c = \sqrt{2\gamma_E E} \qquad (16.7)$$

donde γ_E será igual a γ en caso de que el material sea frágil[12]. Con esta definición, las unidades en el S.I. de K_c son algo insólitas[13]: [MPa·m$^{1/2}$].

Con ayuda de las Expresiones (16.6), se obtienen estas otras:

$$K_c = \sigma\sqrt{\pi\ell^*} \qquad (16.8a)$$

$$K_c = \sigma^*\sqrt{\pi\ell} \qquad (16.8b)$$

[11] *Whiskers*, en inglés.

[12] Es posible que se esté preguntando por qué hemos escrito K_c y no K^*: lo hacemos por respeto a una notación con larga tradición y fuertemente implantada, como también lo está la notación de la magnitud que se presentará un poco más adelante, K_{Ic}; en ambos casos, el subíndice *c* hace referencia a *crítico*.

[13] Respecto a estas inusuales dimensiones, quizá esté pensando que deben existir definiciones alternativas (por ejemplo, normalizando ℓ^* por una longitud característica) que arrojen unas dimensiones más convencionales, como [MPa], más propias de una magnitud de *tenacidad*. Tiene toda la razón, pero la definición dada en la Expresión (16.7) está bien asentada y, además, pueden esgrimirse argumentos en defensa de su conveniencia.

(a) (b)

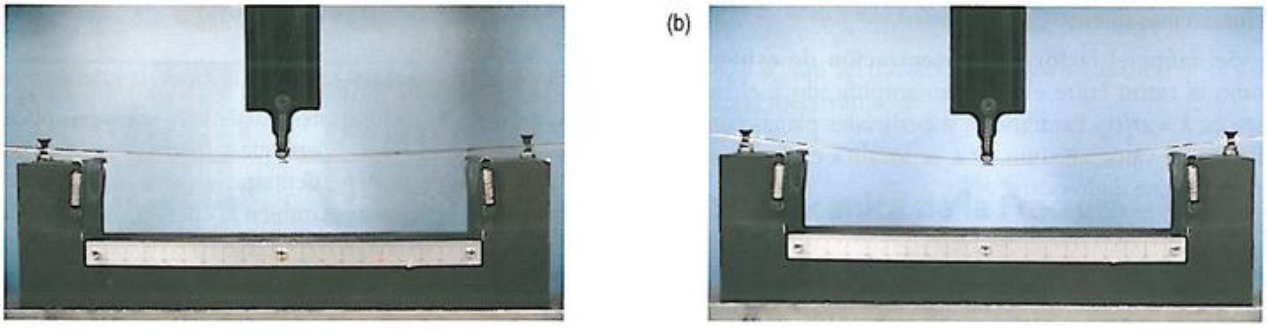


Figura 16.18. El vidrio y otros sólidos, cuando realmente carecen de fisuras y otros defectos superficiales, pueden alcanzar resistencias muy elevadas. (a) Varilla de vidrio de sílice en el instante justo antes de su rotura. (b) El mismo instante para una varilla de vidrio de sílice tratada superficialmente con HF diluido. La deformación elástica alcanza valores superiores con la varilla tratada (tratamiento que elimina sus fisuras externas).

K_c puede entenderse como el valor crítico, para $\ell = \ell^*$ o $\sigma = \sigma^*$, de una magnitud que denominaremos **intensidad de esfuerzos**, K, definida como:

$$K = \sigma\sqrt{\pi\ell} \qquad (16.9)$$

con idénticas dimensiones a K_c. Resulta que cuando $K < K_c$, la grieta es estable, pero si $K > K_c$, entonces, la grieta es inestable y se propagará rápidamente[14].

Para probetas relativamente delgadas, el valor de K_c depende del espesor de la muestra, e, y disminuye al aumentar este, tal como se observa en la Figura 16.19.

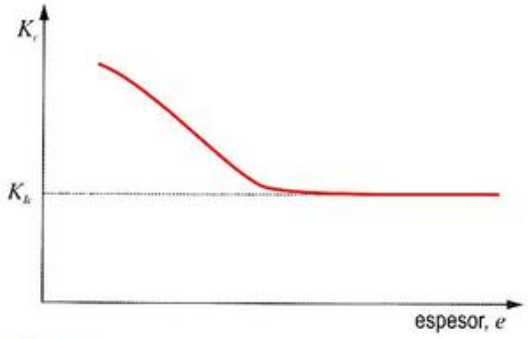


Figura 16.19. Representación cualitativa de la influencia del espesor de la placa sobre la tenacidad a la fractura.

Como también se observa en la Figura 16.19, K_c se hace independiente de e para muestras suficientemente gruesas; se dice entonces que se dan *condiciones de deformación plana* y, en ese caso, K_c se renombra como K_{Ic}, **tenacidad a la fractura en deformación plana**, definida también como:

$$K_{Ic} = \sigma\sqrt{\pi\ell^*} \qquad (16.10)$$

Los valores de K_{Ic} para algunos materiales, determinados mediante los ensayos reseñados en la Adenda de este capítulo, se han reunido en la Tabla 16.1.

Los altos valores de K_{Ic} para los metales se deben al comportamiento plástico de la punta de la grieta. Una observación más minuciosa de los valores reseñados en la Tabla 16.1 permite extraer las siguientes conclusiones: en primer lugar, que los vidrios y los óxidos metálicos tienen los valores de K_{Ic} más bajos. Los materiales metálicos son mucho más tenaces, con valores de K_{Ic} entre 10 y 100 veces superiores a los de los materiales no metálicos. En segundo lugar, que los valores de K_{Ic} para algunas de las cerámicas llamadas *tenaces* (Nota 16.3) son mucho más elevados que los característicos de las cerámicas tradicionales y vidrios, pero, no obstante, siguen estando muy por debajo de los valores típicos de los materiales metálicos.

Tabla 16.1. Tenacidad a la fractura de diversos materiales.

Material	K_{Ic} (MPa·m$^{1/2}$)
Metales	
Acero suave	140
Acero aleado 4340 (deformado)	60
Acero aleado 4340 (recocido)	99
Acero maraging 300 (tratado térmicamente)	130
Acero inoxidable PH13–8Mo	200
Aluminio	45
Aleación Al 2024 (deformada)	26
Aleación Al 2024 (recocida)	44
Aleación Al 7075 (deformada)	26
Aleación de Ti (Ti-6Al-4V)	55
Cerámicos	
Alúmina (Al_2O_3)	3.7
Carburo de silicio (SiC)	3.1
Circona estabilizada (ZrO_2)	12.0
Hormigón	0.2
Nitruro de silicio (Si_3C_4)	4.0
Vidrio sódico-cálcico	0.7
Poliméricos	
Epoxi	~0.5
Policarbonato	~2.0
Poliestireno (PS)	~1.0
Poliestireno (PS, alto impacto)	~2.5
Polietileno (alta densidad)	~2.0
Polimetacrilato de metilo (PMMA)	~1.3
PVC	~3.7

Además, K_{Ic} es una magnitud que depende no solo de la naturaleza del material, sino también de otros muchos factores, como la temperatura, la velocidad de deformación, y la microestructura. El valor de K_{Ic} disminuye al aumentar la velocidad de deformación y al disminuir la temperatura. Y también disminuye el valor de K_{Ic} si se aumenta el límite elástico del material (ya sea por solución sólida, por dispersión de segunda fase o por endurecimiento por deformación). Además, K_{Ic}, normalmente, aumenta con la reducción del tamaño de grano, siempre que las otras variables microestructurales se mantengan constantes.

[14] Aunque no se considere en este texto, la expresión de K_c se ve afectada por un factor, que suele denotarse por Y, y que es un factor geométrico que depende de la relación entre la longitud de grieta y el ancho de la probeta, así como del modo de aplicar la carga a la misma.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 16.4

Calcule cuál es la relación entre los tamaños críticos de grieta en una muestra de aleación de aluminio (Al) y otra de óxido de aluminio (Al_2O_3), si ambas son sometidas a esfuerzos iguales a sus respectivos límites elásticos.

Datos: K_{Ic} (Al) = 45 MPa·m$^{1/2}$, K_{Ic} (Al_2O_3) = 3.7 MPa·m$^{1/2}$, σ_{LE} (Al) = 260 MPa y σ_{LE} (Al_2O_3) = 270 MPa.

Ejercicio resuelto 16.5

Se ha encontrado que la tenacidad a la fractura (K_{Ic}) y el límite elástico (σ_{LE}) son inversamente proporcionales en muchos materiales metálicos. Suponga que, para un acero de herramienta de alta resistencia, K_{Ic} = 1 000 MPa·m$^{1/2}$ cuando σ_{LE} = 900 MPa y, para otro estado microestructural, K_{Ic} = 125 MPa·m$^{1/2}$ cuando σ_{LE} = 1 600 MPa. Otros datos sugieren la siguiente relación: $K_{Ic} = a + b/\sigma_{LE}$, donde a y b son constantes. Calcule qué valor de K_{Ic} cabe esperar para un límite elástico de 1 300 MPa.

16.2. Fractura por termofluencia

Los datos procedentes de ensayos de rotura de termofluencia, normalmente, se representan en gráficas de tipo *log-log*, con el esfuerzo aplicado en el eje Y, y el tiempo de rotura (t_R), en el eje X. Así, cada punto representa un ensayo realizado para una combinación específica de temperatura y esfuerzo. Realizando un número suficiente de estos ensayos, para distintas temperaturas, se obtiene una caracterización completa de la respuesta del material (Figura 16.20).

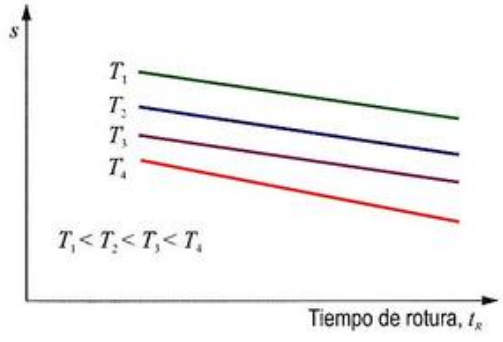


Figura 16.20. Resultados de los ajustes de los datos obtenidos en ensayos de rotura por termofluencia para distintas combinaciones de temperatura y esfuerzo aplicado (para este tipo de gráficos es más habitual el uso de variables ingenieriles y no reales).

Resulta una buena suposición asumir que los datos de rotura por termofluencia están activados térmicamente, esto es, que su dependencia con la temperatura está regida por una ecuación de tipo Arrhenius. Por lo tanto, los procesos dislocacionales o de transporte de masa inducidos por el esfuerzo y la alta temperatura (escalada de dislocaciones, difusión en volumen y en límites de grano, crecimiento de grano, precipitación, etc.) contribuirán a la evolución del deterioro del material.

A menudo, la observación detenida de los fallos por termofluencia constata el papel dominante que desempeñan los límites de grano, siendo muy habitual la fractura de tipo intergranular. El fallo es la conclusión de un buen número de procesos interrelacionados, por ejemplo, la *cavitación* o *nucleación de microporos*, su crecimiento y unión en los límites de grano, y el deslizamiento viscoso relativo entre granos adyacentes. Una estrategia bien conocida para minimizar el efecto pernicioso de los límites de grano, durante el servicio a alta temperatura y con altos niveles de esfuerzo, es el empleo de materiales monocristalinos. Las superaleaciones, los materiales híbridos, tanto de matriz metálica como cerámica, y los materiales híbridos carbono-carbono son alternativas para paliar los problemas derivados de la termofluencia. La Tabla 16.2 reúne algunos materiales metálicos ingenieriles considerados resistentes a la termofluencia (téngase presente, además, que la temperatura máxima de trabajo no solo viene condicionada por el comportamiento a la termofluencia, sino también por la resistencia a la degradación química, esto es, a la *corrosión*, del propio material).

Tabla 16.2. Máxima temperatura de trabajo (para 100 h a 140 MPa) de algunos materiales metálicos resistentes a la termofluencia.

Material	Máxima T (°C)
Superaleaciones base Co	
HS21	800
MAR-M-509	950
R77	975
W152	900
X-40	875
Superaleaciones base Ni	
CMSX-10	1 125
IN-100	1 000
IN-591	1 050
Nimonic 80A	830
Nimonic 90	875
Nimonic 105	925
Nimonic 115	950
SRR99	1 090

© Editorial Paraninfo

Para conocer los tiempos o temperaturas de rotura que se obtendrían en situaciones difíciles de reproducir (principalmente por la larga duración que sería necesaria en los ensayos), se han propuesto diversos parámetros de extrapolación (vea la Nota 16.4). Los más comúnmente usados son el denominado *parámetro de Orr-Sherby-Dorn*, P_{OSD}, y el *parámetro de Larson Miller*, P_{LM}. A saber:

$$P_{OSD}(s) = \log(t_R) - C_1/T \qquad (16.11)$$

$$P_{LM}(s) = T\left[\log(t_R) + C_2\right] \qquad (16.12)$$

En ambas ecuaciones, los valores de las constantes C_1 y C_2 se eligen tras un ajuste empírico de datos experimentales. El valor de C_2 para la mayoría de los materiales ingenieriles suele tomar valores entre 15 y 25, siendo 20 un valor habitual.

La conclusión importante que se extrae de las expresiones anteriores es que P_{OSD} y P_{LM} solo dependen de s, lo que significa que s, t_R y T no son independientes y, establecidos dos de ellos, el tercero quedará automáticamente fijado.

La gráfica de la Figura 16.21 muestra dos curvas para la predicción de la rotura por termofluencia trazadas empleando los parámetros de Orr-Sherby-Dorn y de Larson-Miller.

Conocido el esfuerzo, queda determinado el parámetro de extrapolación y, con este, mediante las Expresiones (16.11) o (16.12), es posible estimar el tiempo de rotura para una temperatura determinada, o la máxima temperatura de trabajo para un tiempo de rotura determinado.

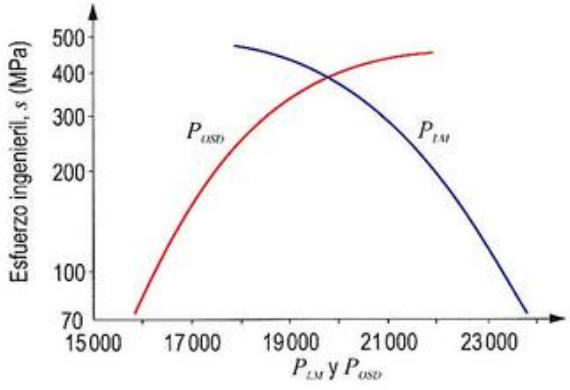


Figura 16.21. Aspecto típico de las curvas de tendencia esfuerzo-parámetro de extrapolación. Las curvas mostradas provienen de los datos experimentales de ensayos realizados con un acero al Cr-Mo-V a temperaturas entre 450 y 600 °C. (Los valores de las constantes resultan ser en este caso C_1 = 17 300 y C_2 = 23.3).

El Ejercicio resuelto 16.6 ilustra el modo de trabajo con la expresión de Larson-Miller.

Ejercicio resuelto 16.6

Se ha encontrado que, para cierta aleación sometida a un esfuerzo ingenieril, s, constante, el parámetro de Larson-Miller puede calcularse mediante la expresión $P_{LM}(s) = -8\,278 \cdot \log(s) + 38\,650$, con s expresado en MPa y P_{LM}, en K·log (horas). Además, el parámetro C_2 de la Expresión (16.12) se ha determinado que vale 17, en las mismas unidades. Para una pieza de dicha aleación, sometida a alta temperatura y a un esfuerzo de 150 MPa durante 4 000 días, calcule cuál será la máxima temperatura que puede soportar sin que se produzca la rotura.

16.3. Fatiga

Ahora se abordará el estudio de la fatiga, fenómeno al que son imputables, según algunas fuentes, hasta el 80 % de todos los fallos en componentes de máquinas.

Como siempre, haremos la descripción desde dos puntos de vista: el *macroscópico* y el *microscópico*, comenzando, nuevamente, por el primero de ellos.

16.3.1. Descripción macroscópica

Se entiende por **fatiga** la rotura gradual de una pieza o estructura, provocada por la aplicación de esfuerzos dinámicos (fluctuantes o cíclicos), aun cuando estos sean sensiblemente inferiores a los que el material constituyente es capaz de soportar de forma estática. La naturaleza del fenómeno es muy compleja y, en su descripción, no solo ha de intervenir la magnitud del esfuerzo variable, sino también su frecuencia. Esencialmente, la fatiga se inicia cuando pequeñísimas grietas, que escapan a las operaciones habituales de detección, comienzan a crecer hasta alcanzar un tamaño macroscópico, aprovechando la propagación acumulativa durante la tracción actuante en cada ciclo de esfuerzo. Cuando la sección, fuertemente reducida, es ya incapaz de soportar la carga, la pieza se fractura sin aviso previo, aun cuando el esfuerzo aplicado sea muy inferior a la resistencia a la tracción del material.

Esta secuencia de fenómenos suele ocurrir en piezas expuestas a rotación continuada, como ejes de transmisión, bielas, ruedas de tren, palas de bombas, hélices de barco y álabes de turbinas, entre otros. Ni siquiera las prótesis quirúrgicas implantadas en el cuerpo humano son inmunes, y también sufren fatiga a lo largo de su servicio. El problema se traslada necesariamente a la etapa de diseño, que ha de tener muy presente que si las piezas van a estar sometidas a esfuerzos cíclicos, estas pueden fallar a niveles de esfuerzo

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

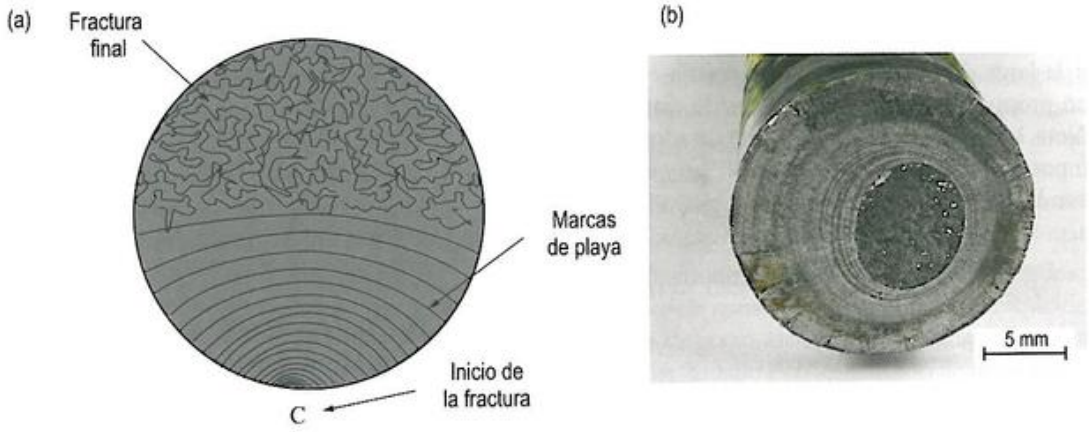


Figura 16.22. (a) Esquema de una superficie de fractura por fatiga que muestra el comienzo de la rotura en un punto de la periferia y su propagación. (b) Las roturas por fatiga no siempre son como la indicada: en la imagen se observa una muestra de una aleación de aluminio en la que el proceso comienza en toda la periferia y la zona de rotura final se produce en el centro de la sección.

muy por debajo de los que son capaces de soportar cuando las cargas son estáticas.

Las superficies de fractura de las piezas que han roto por fatiga son muy peculiares y fáciles de reconocer (Figura 16.22). Tienen un aspecto frágil, aun en metales típicamente dúctiles, en el sentido de que, al menos en la parte inicial de la propagación de la grieta, no hay deformación plástica importante asociada con la rotura.

En toda superficie de fractura por fatiga pueden distinguirse tres regiones. La primera se asocia con el lugar de inicio de la fractura (punto C de la Figura 16.22a), donde una concentración local de esfuerzos debió de provocar la nucleación de una minúscula grieta. Parte del resto del área de la sección está cubierta con las denominadas «marcas de playa»[15], que se extienden como olas circulares (o semicirculares) concéntricas desde el núcleo de la grieta. Estas marcas denotan las sucesivas posiciones del frente de avance de la grieta. En los instantes finales, solo una fracción del área de la sección transversal de la pieza estará soportando la carga y, generalmente, acabará rompiendo por fractura dúctil. Más adelante, indagaremos en los mecanismos microscópicos que hacen posible la evolución descrita, pero antes vamos a dar cuenta de los aspectos macroscópicos más relevantes del fenómeno.

Esfuerzos cíclicos

Para determinar el comportamiento a fatiga de los materiales, se emplean los denominados *ensayos de fatiga* (vea la Adenda de este capítulo), en los que los esfuerzos aplicados pueden ser de naturaleza axial, flexional o torsional. Normalmente, las cargas empleadas varían de modo senoidal, siendo la amplitud

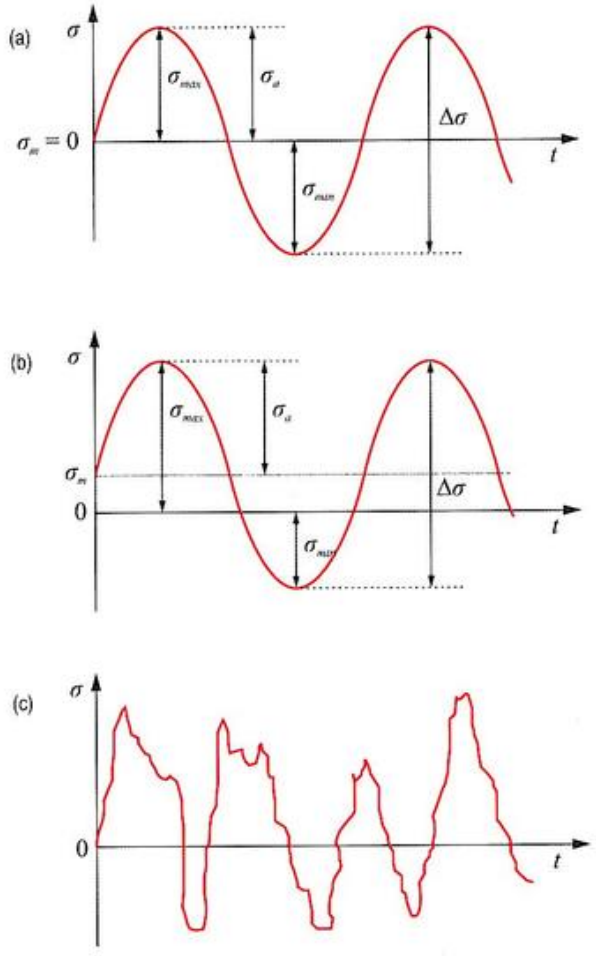


Figura 16.23. Esfuerzos variantes en el tiempo empleados en los ensayos de fatiga: (a) con carga senoidal simétrica respecto a $\sigma_m = 0$ (ciclo de carga invertida), (b) con carga senoidal simétrica respecto a $\sigma_m \neq 0$ (ciclo de carga repetida) y (c) con carga fluctuante aleatoria, amplitud variante y frecuencia aperiódica.

[15] También conocidas como *marcas de concha*. Equivalentemente, en la bibliografía inglesa, se encuentran las denominaciones *beach marks* o *shell marks*.

del esfuerzo simétrica respecto de un nivel medio de esfuerzo (σ_m) igual a cero (Figura 16.23a), y oscilando el esfuerzo desde un valor máximo a tracción ($\sigma_{máx}$) hasta un valor mínimo a compresión ($\sigma_{mín}$) de igual magnitud; es lo que se denomina **ciclo de carga invertida**. Pero esta no es la única posibilidad; otra opción es la que se representa en la Figura 16.23b y que se denomina **ciclo de carga repetida**. En ella, los máximos y mínimos son asimétricos respecto al nivel de carga cero. Cabe la posibilidad, además, de que el esfuerzo varíe al azar tanto en amplitud como en frecuencia, como se esquematiza en la Figura 16.23c.

En los casos representados en las Figuras 16.23a y 16.23b, se han indicado varios parámetros que resultan útiles para caracterizar el ciclo de fluctuación de carga. Así, por ejemplo, la amplitud del esfuerzo varía alrededor de un *valor medio*, σ_m, que se define como el promedio de los esfuerzos máximo y mínimo en cada ciclo, o sea:

$$\sigma_m = \tfrac{1}{2}\left(\sigma_{máx} + \sigma_{mín}\right) \qquad (16.13)$$

Además, el *intervalo de esfuerzos*, $\Delta\sigma$, es justamente la diferencia entre el máximo y el mínimo:

$$\Delta\sigma = \sigma_{máx} - \sigma_{mín} \qquad (16.14)$$

La *amplitud de esfuerzo*, σ_a, se define como la mitad del intervalo de esfuerzos, esto es:

$$\sigma_a = \tfrac{1}{2}\Delta\sigma = \tfrac{1}{2}\left(\sigma_{máx} - \sigma_{mín}\right) \qquad (16.15)$$

Además, la *razón* o *relación de esfuerzos*, R, se define como el cociente entre las amplitudes mínima y máxima, esto es:

$$R = \sigma_{mín}/\sigma_{máx} \qquad (16.16)$$

Por último, digamos que, por convención, los esfuerzos de tracción se consideran positivos y los de compresión, negativos. Así pues, para el caso de un ciclo de carga invertida (Figura 16.23a), el valor de R resulta ser igual a -1.

La curva *S-N*

En los ensayos de fatiga necesarios para obtener esta curva, se somete primeramente a una muestra a una determinada amplitud de esfuerzo σ_a en torno a $\frac{2}{3}\sigma_M$ (siendo σ_M la resistencia a la tracción del material), para determinar el número de ciclos que es capaz de soportar el material antes de fallar, es decir, lo que vamos a denominar su **vida frente a fatiga**[16] y que designaremos por N_f. El proceso se repite para distintas muestras, sometiéndolas a valores de σ_a progresivamente decrecientes. Los resultados obtenidos, representados en una gráfica de esfuerzo frente a número de ciclos, conforman una nube de puntos que constituye la denominada *curva S-N*[17]. En principio, dicha curva nos permite predecir, por interpolación, para cualquier valor de amplitud de esfuerzo σ_a (o de esfuerzo máximo $\sigma_{máx}$, dependiendo del tipo de representación), cuántos ciclos podría soportar el material antes de romperse, es decir, su *vida frente a fatiga*. La Figura 16.24 muestra las curvas *S-N* de una selección de distintos materiales.

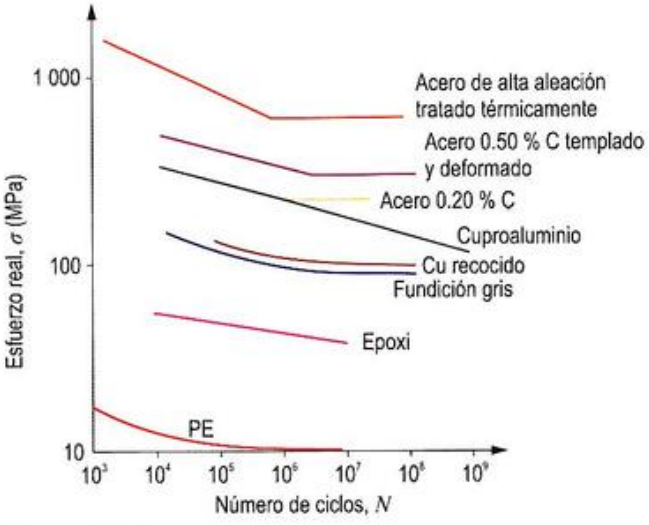


Figura 16.24. Curvas *S-N* de distintos metales y polímeros. Los valores de S se toman, habitualmente, como amplitudes de esfuerzo (σ_a), aunque, en algunas ocasiones, se utilizan los valores de $\sigma_{máx}$ o de $\sigma_{mín}$. Para la mayoría de los materiales representados, la línea es prácticamente rectilínea antes de hacerse horizontal.

El limpio trazado de las curvas representadas en la Figura 16.24 puede llevar a engaño, porque oculta la considerable dispersión casi siempre presente en los resultados de los ensayos de fatiga. Esta dispersión es consecuencia de la sensibilidad del fenómeno de la fatiga a ciertos parámetros del ensayo y del propio material, imposibles de controlar de forma precisa. Así pues, las curvas representadas en la Figura 16.24 son el resultado de un conveniente ajuste

[16] En muchos libros en castellano, quizá por influencia de expresiones como *comportamiento a tracción*, *a compresión*, *resistencia a tracción*, etc., las expresiones habitualmente empleadas en el contexto de la fatiga son *vida a fatiga*, *comportamiento a fatiga*, etc. Aunque estas expresiones se entienden perfectamente, consideramos más adecuadas las aquí propuestas, puesto que la fatiga es una propiedad del material, no una condición de ensayo, como sí lo son la tracción o la compresión. En este sentido, sí sería perfectamente asumible hablar de *comportamiento a esfuerzo fluctuante* por ejemplo. Consideramos más apropiadas, sin embargo, las expresiones *vida frente a fatiga* o *vida bajo fatiga*.

[17] Una concesión al inglés: las siglas *S-N* provienen de *Stress-Number of cycles*, esto es, «esfuerzo-número de ciclos». Estas curvas también se denominan *curvas de Wöhler*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

de las nubes de puntos experimentales. Debido a la fuerte dispersión de los datos medidos, la capacidad predictiva de estas curvas es escasa, por lo que suelen abordarse análisis estadísticos y probabilísticos más sofisticados, que conducen a otras modalidades de representaciones que especifican los parámetros relevantes de la fatiga en términos de probabilidades. La Figura 16.25 representa un buen ejemplo de este tipo de descripción.

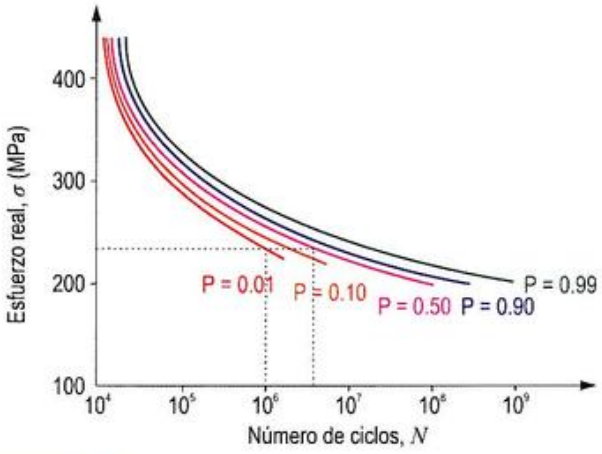


Figura 16.25. Curvas *S-N* de probabilidad de rotura por fatiga de una aleación de aluminio AW-7075-T6. El valor de P asociado con cada curva representa la probabilidad de rotura. Por ejemplo, para un esfuerzo de 230 MPa, cabría esperar que el 1 % de las probetas rompiera tras soportar 10^6 ciclos, y que un 50 % lo hiciera tras soportar unos $5 \cdot 10^6$ ciclos.

A pesar de todo esto, las representaciones *S-N* de la Figura 16.24 siguen siendo las más habituales y, tras una rápida observación de las mismas, resulta obvio concluir que existen dos tipos diferenciados de curvas. Un primer tipo para el que, cuanto menor es la magnitud del esfuerzo, mayor es el número de ciclos que el material es capaz de resistir antes de romperse. Y un segundo tipo, en el que por debajo de un cierto nivel de esfuerzo conocido como **límite de fatiga**[18], σ_{LF}, y cuyo valor suele situarse entre ⅓ y ½ de σ_M, a efectos prácticos, puede considerarse que los materiales no fallan por fatiga (a este segundo tipo, pertenecería la mayoría de los aceros). Así pues, el límite de fatiga vendría a ser el mayor valor de un esfuerzo fluctuante que no produciría rotura tras un número «infinito» de ciclos (a efectos prácticos, suele considerarse un valor de 10^7 ciclos para materiales férreos y de $3 \cdot 10^7$ ciclos para los no férreos). La conclusión es relevante: los materiales que soporten cargas cíclicas siempre por debajo de dicho límite serán virtualmente *invulnerables* a la fatiga.

Por el contrario, algunos aceros de alta resistencia y muchos metales no férreos (por ejemplo, el aluminio y el cobre) no poseen un claro límite de fatiga, en el sentido de que la curva *S-N* continúa decreciendo al aumentar *N*. Realmente, todos los materiales metálicos cristalinos poseen límite de fatiga, solo es necesario someter el material a un número bastante más elevado que el requerido para los materiales férreos que, por ser los primeros y mejor estudiados, fueron considerados, erróneamente, como patrones. Por ejemplo, para el aluminio, se constata la existencia de un límite de fatiga si el número de ciclos del ensayo se amplía hasta los 10^9 ciclos; para el titanio, algo más allá.

Los materiales poliméricos también requieren un número elevadísimo de ciclos para exhibir su límite de fatiga (por eso, desde el punto de vista práctico, se considera que no poseen tal límite). Los niveles de esfuerzo recomendables para esta familia de materiales deben mantenerse por debajo de aproximadamente $\frac{1}{3}\sigma_M$.

Poco podemos decir del comportamiento frente a fatiga de los materiales cerámicos, pues este ha sido un tema poco estudiado y es ahora un campo de febril investigación.

Para este segundo tipo de materiales que no presentan límite de fatiga sometidos a un número de ciclos práctico, la caracterización frente a la fatiga se describe mediante la llamada **resistencia frente a fatiga**, que se define como el esfuerzo que produce la rotura tras un determinado número de ciclos (por ejemplo 10^7, aunque podría ser cualquier otro).

Ejercicio resuelto 16.7

El comportamiento a fatiga de un determinado acero puede representarse en un gráfico *S*-log *N* mediante dos líneas rectas, que se describen como:

$$S(\text{MPa}) = \begin{cases} 1100 - 100 \log N & si\ 0 \le N \le 10^6 \\ 500 & si\ N > 10^6 \end{cases}$$

a) Dibuje el gráfico *S*-log *N*.

b) Calcule el valor del límite de fatiga.

c) Determine cuántos ciclos de esfuerzos podrá soportar, probablemente, antes de romper por fatiga una muestra de este acero si es sometido a un esfuerzo de 600 MPa.

d) Tras un pulido de la superficie de la muestra, se ha comprobado que el límite de fatiga se ha incrementado hasta 550 MPa. Obtenga la expresión de *S* corregida para este supuesto.

La resistencia frente a fatiga se ve también alterada por la magnitud del esfuerzo medio. Parece intuitivamente claro que, a medida que σ_m aumenta, la resistencia frente a fatiga debería disminuir y, de hecho, esto es lo que ocurre, tal como se ilustra en la Figura 16.26.

[18] *O límite de resistencia a la fatiga; fatigue limit o endurance limit*, en inglés.

© Ediciones Paraninfo

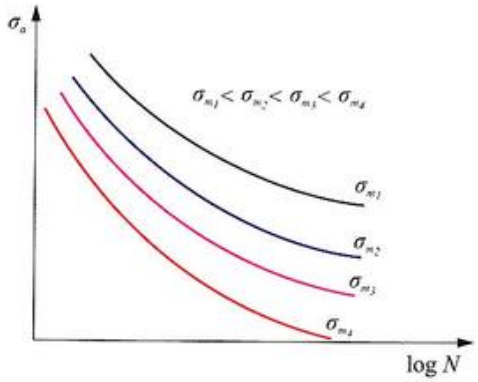


Figura 16.26. Influencia del esfuerzo medio, σ_m, en la curva *S-N* del comportamiento frente a fatiga.

Diferentes ecuaciones han sido propuestas para dar cuenta de esta dependencia. Quizá la más simple sea la **ley de Goodman**, según la cual:

$$\sigma_a = \sigma_{LF}\left(1 - \frac{\sigma_m}{\sigma_M}\right) \qquad (16.17)$$

Esta ecuación concreta las condiciones límites que provocan la rotura: conocidos σ_M y σ_{LF} para un determinado valor de σ_m, puede obtenerse el valor de σ_a por encima del cual se producirá la rotura. Una representación gráfica de esta ecuación puede verse en la Figura 16.27.

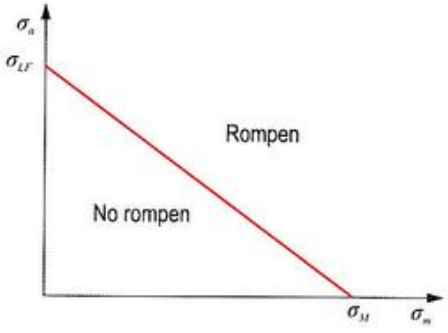


Figura 16.27. Diagrama de Goodman en el que se representa la amplitud del esfuerzo, σ_a, frente al esfuerzo medio, σ_m. La línea recta, que es la representación de la Expresión (16.17), divide al plano en dos zonas: por debajo de ella, las probetas no rompen, mientras que, por encima, sí lo harán.

Por otra parte, la información aportada por las curvas *S-N* es perfectamente válida cuando el esfuerzo aplicado provoca en el material una deformación sin constricciones, pero en la mayoría de las aplicaciones prácticas, las piezas ingenieriles están constreñidas. Para tales casos, a menudo, resulta más útil representar los datos de fatiga en términos de las variables *deformación-ciclos*. Se toma entonces como ordenada la deformación total, ε_T, y como abscisa el número de ciclos hasta fallar, N_f, o, más frecuentemente, el *número de inversiones de carga* hasta fallar, esto es, $2N_f$.

La deformación total puede calcularse como la suma de las contribuciones elástica (ε_E) y plástica (ε_P). Una ecuación comúnmente utilizada para describir el comportamiento global es:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_E + \varepsilon_P = \left(\sigma_f / E\right)\left(2N_f\right)^a + \varepsilon_f\left(2N_f\right)^b \qquad (16.18)$$

donde σ_f y ε_f designan a la *resistencia a la fatiga* y a la *ductilidad a la fatiga*, respectivamente. En la Figura 16.28, se muestra una representación esquemática de la gráfica $\ln \varepsilon_T$ frente a $\ln(2N_f)$, que es a menudo utilizada en el análisis de la fatiga a pocos ciclos.

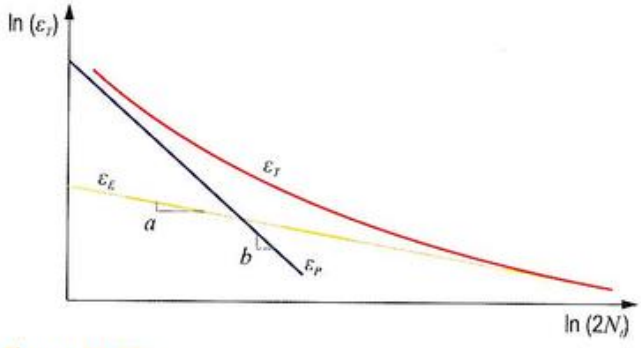


Figura 16.28. Variación típica del número de inversiones de carga hasta el fallo por fatiga en función de la amplitud de la deformación.

Las constantes a y b de la Expresión (16.18) son las respectivas pendientes de las líneas ε_E y ε_P en la Figura 16.28 (nótese que, puesto que dichas pendientes son negativas, también lo serán a y b). Se observa que, a pocas inversiones de carga, ε_P domina y, por tanto, la ductilidad controla el ensayo; es decir, para que una pieza rompa en ensayos cortos, la deformación tendría que ser elevada en cada ciclo, por lo que llegaría a tener carácter plástico. Para un alto número de inversiones, sin embargo, ε_E es el término dominante y el fenómeno estará controlado por la resistencia; es decir, dado que son suficientes esfuerzos pequeños, no se superará el límite elástico del material y la deformación no llegará a ser plástica.

Por último, cabe señalar que, en muchos casos, las cargas soportadas por una pieza no tienen un periodo simple, como puede ser el que experimenta el muelle de un reloj de cuerda, sino que es mucho más complejo, como la carga que soporta la suspensión de un automóvil (Figura 16.23c). La denominada **regla de Palgrem-Miner** proporciona un medio para estimar la vida de un componente bajo estas condiciones. Simplificando, podemos decir que dicha regla permite resolver un problema como el siguiente: si una pieza soporta cierto esfuerzo fluctuante durante n_1 ciclos en un régimen para el que la rotura ocurrirá con un total

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

de N_{f1} ciclos, y luego es sometida durante n_2 ciclos en un régimen diferente para el que la rotura ocurrirá después de N_{f2} ciclos, entonces se habrá usado la fracción n_1/N_{f1} de la vida frente a fatiga del componente en el primer caso, y la fracción n_2/N_{f2} de la vida frente a fatiga en el segundo caso. La *regla de Palgrem-Miner* puede expresarse enunciando que la rotura se producirá cuando:

$$\sum_i n_i/N_{fi} = 1 \qquad (16.19)$$

(vea la Nota 16.5 para profundizar en esta cuestión).

Ejercicio resuelto 16.8

Un acero con 900 MPa de resistencia a la tracción y 450 MPa de resistencia a la fatiga (para 10^6 ciclos) se somete a la siguiente serie de ciclos de esfuerzos fluctuantes: 10 000 ciclos a $\sigma_{máx}$ = 575 MPa y 10 000 ciclos a $\sigma_{máx}$ = 550 MPa. Calcule el número de ciclos de esfuerzo adicionales que podría soportar este acero con un esfuerzo de $\sigma_{máx}$ = 500 MPa.

16.3.2. Descripción microscópica

Conviene ahora indagar en los mecanismos artífices de una superficie de fractura como la mostrada en la Figura 16.22. Ya se ha adelantado que el proceso debe estar basado en la iniciación y propagación de una grieta, lo que explicaría por qué características macroscópicas como los surcos del mecanizado o las roscas con filetes profundos, que actúan como núcleos potenciales de grietas, acortan la vida frente a fatiga. Pero también existen modelos que justifican la nucleación de grietas mediante el concurso de dislocaciones, sin la mediación de defecto superficial alguno. Uno de tales mecanismos involucra el deslizamiento de dislocaciones que desarrolla *intrusiones* y *extrusiones* de bandas de deslizamiento (Figura 16.29).

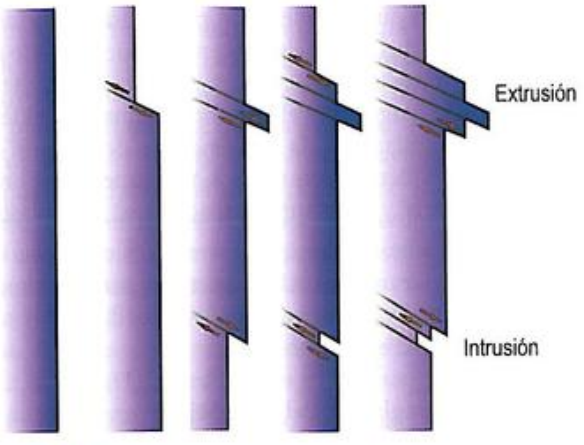


Figura 16.29. Formación de intrusiones y extrusiones. Los progresivos desplazamientos irreversibles provocados por esfuerzos de cizalladura cíclicos pueden formar irregularidades en la superficie que generan concentración de esfuerzos, por lo que actúan como puntos de nucleación de grietas.

Una vez se ha conseguido nuclear una intrusión, la incipiente grieta crece lentamente (a un ritmo promedio tan bajo que puede ser de tan solo 10^{-12} cm/ciclo), atravesando distintos granos y sirviéndose de diferentes planos de deslizamiento. Esta es la denominada *etapa I* de la propagación de la fatiga, y conduce a la formación de una grieta pequeña y plana, sin otras características morfológicas adicionales (Figura 16.30). Esta etapa puede constituir una fracción grande o pequeña de la vida total frente a fatiga, según sea el nivel de esfuerzo y la naturaleza de la probeta; obviamente, esfuerzos elevados y la presencia de entallas acortan la duración de la etapa.

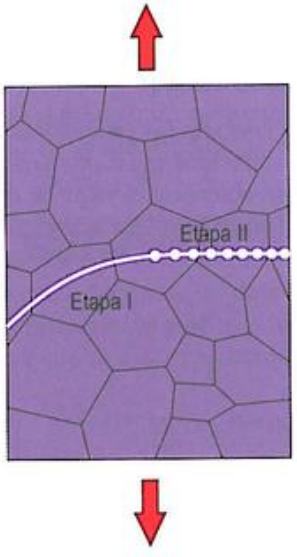


Figura 16.30. Representación esquemática mostrando las *etapas I* y *II* de la propagación por fatiga de una grieta en un metal.

En la *etapa II*, la grieta, mejor definida, comienza a propagarse a un ritmo mucho más rápido ($\approx 10^{-4}$ cm/ciclo) en dirección perpendicular a la del esfuerzo aplicado. El avance de la grieta se produce por sucesivos agudizamientos y enromamientos de la punta de la grieta a medida que el esfuerzo cambia sucesivamente de tracción a compresión. Al comienzo del ciclo de tracción (carga cero), la punta de la grieta tiene forma de una doble entalla afilada (Figura 16.31a). A medida que se aplica el esfuerzo de tracción (Figura 16.31b), la deformación se localiza en cada una de las puntas de la entalla a lo largo de planos de deslizamiento que están orientados formando 45° con respecto al plano de la grieta. Al tiempo que esta se ensancha, el extremo avanza mediante

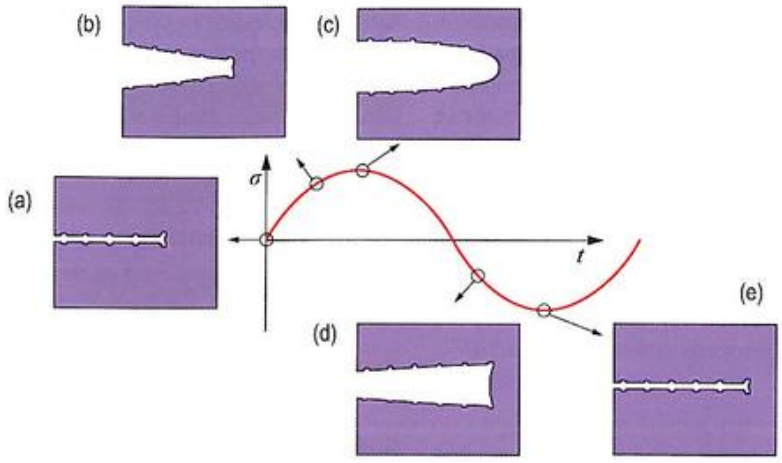


Figura 16.31. Mecanismo de propagación de la grieta de fatiga (*etapa II*) por agudización y enromamiento de la cabeza o punta de la grieta: (a) carga cero, (b) carga de tracción pequeña, (c) carga máxima de tracción, (d) carga de compresión pequeña y (e) carga máxima de compresión.

continua deformación por cizalladura hasta que adopta una forma roma (Figura 16.31c). Durante la compresión, las direcciones de deformación de cizalladura en la punta de la grieta se invierten (Figura 16.31d) hasta que, al finalizar el ciclo, se tiene una entalla con dos puntas de grieta (Figura 16.31e). De esta manera, la punta de la grieta ha avanzado una distancia pequeña durante el transcurso de un ciclo completo. Este proceso se repite con cada ciclo subsiguiente hasta que, eventualmente, se alcanza un tamaño crítico de la grieta, lo cual induce la etapa final de rotura catastrófica.

La región de una superficie de fractura que se ha formado durante la *etapa II* de propagación puede caracterizarse por las ya mencionadas (Apartado 16.3.1) *marcas de playa*. Ya dijimos que estas señalaban la posición del extremo de la grieta en algún instante de tiempo, y que tienen el aspecto de crestas concéntricas (frecuentemente, en forma circular o semicircular) que se expanden desde los puntos de iniciación de la grieta. Las marcas de concha son de dimensiones macroscópicas y pueden ser observadas a simple vista (Figura 16.22). Estas marcas se encuentran en piezas que experimentan interrupciones en la propagación durante la *etapa II* (por ejemplo piezas de una máquina que funciona únicamente en las horas de trabajo). Cada marca de concha representa un periodo de tiempo entre interrupciones en el cual ha ocurrido la propagación de la grieta.

Mediante microscopia electrónica (SEM o TEM), puede comprobarse que las marcas de concha están, a su vez, formadas por sucesivas *estriaciones* de tamaño microscópico. La Figura 16.32 representa una fractografía que muestra estas características morfológicas. Cada estría representa la distancia de avance del frente de grieta durante un ciclo de carga como el descrito en la Figura 16.31. La anchura de la estría aumenta con el intervalo de esfuerzo, $\Delta\sigma$.

En la diagnosis de fallo de los materiales, se recurre habitualmente al análisis de este tipo de imágenes con el fin de determinar el origen de la grieta y su ritmo de propagación. Estas imágenes pueden contener centenares o incluso miles de microscópicas estrías en una única marca de playa macroscópica.

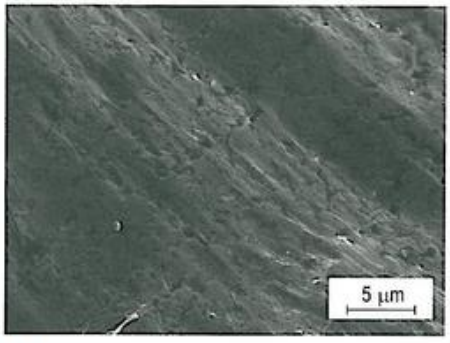


Figura 16.32. Fractografía obtenida mediante SEM en un tornillo de acero en el que se observan las estrías provocadas por la fatiga en la zona entre dos marcas de playa.

Un comentario final en relación a las superficies de rotura por fatiga: las marcas de concha y las estrías no aparecen en aquella región sobre la cual ocurre la rotura rápida catastrófica. Al contrario, esta rotura final suele ser generalmente de tipo dúctil.

16.3.3. Fatiga y Mecánica de la Fractura

Las modernas máquinas de ensayo de fatiga permiten monitorizar ópticamente el crecimiento progresivo, bajo un régimen de carga cíclica programado, de grietas generadas en la muestra previamente al ensayo, con longitud y forma bien conocidas. Los resultados de esta experimentación encajan perfectamente en el marco de la Mecánica de la Fractura, de modo que resulta posible establecer un modelo teórico para predecir la vida frente a fatiga en función de los parámetros ca-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

racteristicos del material y del esfuerzo aplicado. Obviamente, estas predicciones deberán estar de acuerdo con las mediciones realizadas para el trazado de las curvas *S-N*. Veremos ahora cómo es posible ampliar fácilmente la capacidad predictiva de la Mecánica de la Fractura, que introdujimos brevemente en el Apartado 16.1.6, para cumplir este cometido.

Debe tenerse presente que, a través de dispositivos ópticos, es posible medir la longitud instantánea de cualquier grieta, ℓ, en función del número de ciclos, N (Figura 16.33). A partir de estos datos, puede extraerse la tasa de cambio de la longitud de la grieta en función del número de ciclos, esto es, $d\ell/dN$.

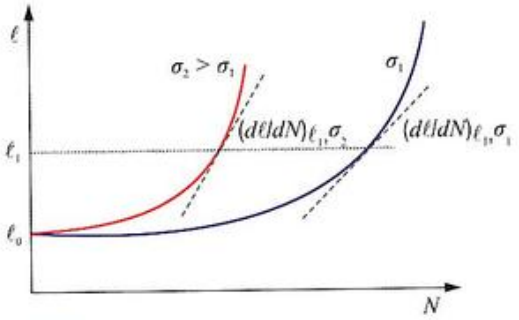


Figura 16.33. Longitud de la grieta de un ensayo de fatiga en función del número de ciclos. Se incluyen las curvas correspondientes a dos esfuerzos (σ_1 y σ_2) y para un mismo tamaño inicial, ℓ_0, de la grieta.

Como se observa en la Figura 16.33, la tasa de crecimiento de la grieta, $d\ell/dN$, se toma como la pendiente en algún punto de la curva. Es importante resaltar que, inicialmente, la tasa de crecimiento es baja, pero aumenta al crecer la longitud de la grieta, y que, para una determinada longitud de grieta (por ejemplo ℓ_1 en la Figura 16.33), es mayor al aumentar el esfuerzo aplicado.

La tasa de crecimiento de la grieta no solo es función del esfuerzo y del tamaño de la misma, sino también de las características del material. Matemáticamente, este ritmo puede expresarse en términos del *factor de intensidad de esfuerzos*, K (Apartado 16.1.6), a través de la denominada **ley de Paris**:

$$d\ell/dN = A(\Delta K)^p \qquad (16.20)$$

donde A y p son constantes empíricas, distintas para cada material, pero que también dependen de parámetros como el esfuerzo medio, la frecuencia y la relación de esfuerzos. El valor de p está normalmente comprendido entre 1 y 6 (Tabla 16.3). ΔK es el *intervalo del factor de intensidad de esfuerzos* en la punta de la grieta, o sea:

$$\Delta K = K_{máx} - K_{mín} \qquad (16.21)$$

o bien, a partir de la Expresión (16.9):

$$\Delta K = (\sigma_{máx} - \sigma_{mín})\sqrt{\pi\ell} = \Delta\sigma\sqrt{\pi\ell} \qquad (16.22)$$

Tabla 16.3. Valores de los parámetros A y p ($d\ell/dN$ en mm/ciclo y ΔK en MPa· m$^{1/2}$) de la *ley de Paris* para algunos materiales.

Material	A	p
Acero suave	$4\cdot10^{-9}$	3
Acero ferrítico-perlítico	$7\cdot10^{-9}$	3
Acero Inox. Austenítico 304	$3\cdot10^{-9}$	3.1
Aluminio	$4.5\cdot10^{-8}$	2.9
Al-4.5Cu	$3.9\cdot10^{-8}$	3.7
Al-5Mg	$2.8\cdot10^{-7}$	2.7
Al-5.5Zn	$1.3\cdot10^{-7}$	3.7
Cobre	$3\cdot10^{-9}$	3.9
Níquel	$4\cdot10^{-12}$	3.3
Titanio	$7\cdot10^{-9}$	4.4
Ti-5Al	$7\cdot10^{-9}$	4.4
Ti-15Mo	$2.1\cdot10^{-8}$	3.5
Policarbonato (PC)	$1\cdot10^{-4}$	4.4
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$2.3\cdot10^{-2}$	4.7

Puesto que el crecimiento de la grieta es nulo o despreciable durante la fracción de compresión del ciclo de carga, si $\sigma_{mín}$ es de compresión, entonces, $K_{mín}$ y $\sigma_{mín}$ se consideran nulos: o sea, $\Delta K = K_{máx}$ y $\Delta\sigma = \sigma_{máx}$. Nótese también que $K_{máx}$ y $K_{mín}$ en la Expresión (16.21) representan factores de intensidad de esfuerzos, no tenacidades a la fractura (K_c), ni tampoco tenacidad a la fractura en deformaciones planas (K_{Ic}).

Considerando las Expresiones (16.20) y (16.22), se obtiene que:

$$d\ell/dN = A\left(\Delta\sigma\sqrt{\pi\ell}\right)^p \qquad (16.23)$$

La Expresión (16.23) es una ecuación diferencial que liga, de manera directa, el tamaño de la grieta para un determinado número de ciclos con el esfuerzo aplicado y las constantes del material.

El comportamiento típico de la velocidad de crecimiento de la grieta se representa en la Figura 16.34 como el logaritmo de la tasa de crecimiento $d\ell/dN$ frente al logaritmo del intervalo del factor de intensidad de esfuerzos, ΔK. La curva resultante tiene forma sigmoidal invertida y puede dividirse en tres regiones distintas, denominadas *I*, *II* y *III*. En la *región I* (niveles de esfuerzos bajos y/o longitudes de grieta pequeñas), las grietas preexistentes no crecerán con las cargas cíclicas por debajo de un determinado umbral del factor de intensidad de esfuerzos y, a partir de este, la velocidad de crecimiento aumenta muy rápidamente. Además, la *región III* está asociada con un crecimiento acelerado de la grieta, que

ocurre antes de la fractura rápida, y que ya no responde a la Expresión (16.23).

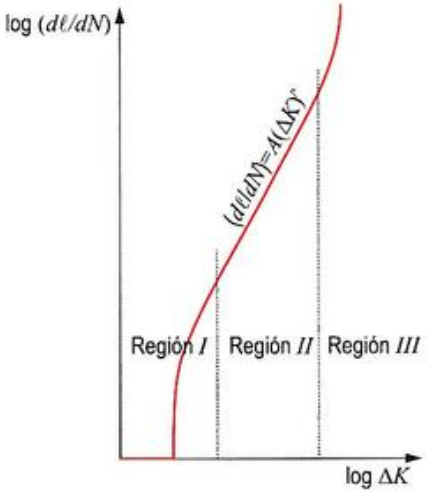


Figura 16.34. Representación esquemática del logaritmo de la tasa de crecimiento de la grieta $d\ell/dN$ en función del logaritmo del intervalo del factor de intensidad de esfuerzos, ΔK. Se indican las tres regiones de comportamiento diferente en cuanto al crecimiento de la grieta.

La curva es básicamente lineal en la *región II*, lo cual es consistente con la Expresión (16.20). Esto puede confirmarse tomando logaritmos a ambos lados de esta expresión, cuyo resultado es:

$$\ln\left(d\ell/dN\right)=\ln\left(A\left(\Delta K\right)^p\right) \qquad (16.24)$$

$$\ln\left(d\ell/dN\right)=\ln A+p\ln\left(\Delta K\right) \qquad (16.25)$$

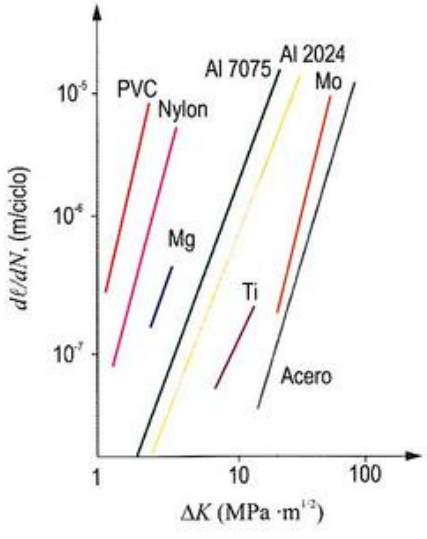


Figura 16.35. Ritmo de crecimiento de grietas por fatiga en distintos materiales en función del intervalo del factor de intensidad de esfuerzos. Estos datos justifican la relación de tipo potencial entre $d\ell/dN$ y ΔK.

Efectivamente, de acuerdo con la Expresión (16.25), si se representa $\ln(d\ell/dN)$ frente a $\ln(\Delta K)$, los resultados experimentales deberían ajustarse mediante una línea recta, cuya pendiente e intersección con el eje Y corresponden a los valores de p y $\ln A$, respectivamente. En la Figura 16.35, se han representado valores reales medidos para algunos materiales seleccionados.

A pesar del número limitado de datos, es evidente que los ritmos de crecimiento de grieta en poliméricos y cerámicos superan, por lo general en varios órdenes de magnitud, a los ritmos característicos de los metálicos para un mismo valor de ΔK.

Llegados a este punto, conviene no perder de vista que una de nuestras metas debería ser poder predecir la vida frente a fatiga de una pieza a partir de las condiciones de servicio y de los pertinentes resultados de ensayos de laboratorio. Si el tamaño inicial de la grieta es ℓ_0, el número de ciclos, N_f, requerido para hacerla crecer hasta una longitud final ℓ_f puede obtenerse fácilmente integrando la ecuación diferencial de la Expresión (16.23), que es de variables separadas (ℓ y N). De este modo:

$$\int_0^{N_f} dN=\frac{1}{A}\int_{\ell_0}^{\ell_f}\left(\Delta\sigma\sqrt{\pi\ell}\right)^{-p} d \qquad (16.26)$$

Integrando y evaluando los límites de integración, se obtiene finalmente:

$$N_f=\frac{2\left(\ell_0^{-(p-2)/2}-\ell_f^{-(p-2)/2}\right)}{A(p-2)\pi^{p/2}(\Delta\sigma)^p} \qquad (16.27)$$

Se han propuesto, además, dos ecuaciones adicionales que tratan de predecir el número de ciclos necesarios para el fallo por fatiga de una muestra sin grietas preexistentes. Cuando los ciclos son pocos, la **ley de Coffin-Manson** establece que:

$$\sqrt{N_f}\left(\Delta\varepsilon_P\right)=C_1 \qquad (16.28)$$

siendo C_1 una constante y $\Delta\varepsilon_p$, el rango de deformación plástica. Esta fórmula es válida cuando el esfuerzo supera el límite elástico, en cambio, si los esfuerzos aplicados no exceden el límite elástico, la fatiga a muchos ciclos se describe por la **ley de Basquin**:

$$N_f^{\alpha}\left(\Delta\sigma\right)=C_2 \qquad (16.29)$$

donde C_2 es una constante y la constante α se mueve entre los valores de 0.06 y 0.12 para muchos materiales.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 16.9

La vida frente a fatiga de una pieza obedece la *ley de Basquin* con $\alpha = 0.10$. Cuando la pieza está sometida a un esfuerzo cíclico senoidal de 100 MPa de amplitud (esto es, un intervalo de esfuerzo de 200 MPa) y de valor medio nulo, su vida frente a fatiga es de $3 \cdot 10^5$ ciclos. Calcule cuál será la vida frente a fatiga de dicha pieza si la amplitud de esfuerzo se aumenta hasta los 120 MPa.

Ejercicio resuelto 16.10

Una bombona cilíndrica de acero de pared delgada (radio R = 50 cm y espesor de pared t = 10 mm) se emplea para almacenamiento de gas. El llenado y vaciado periódico la somete a presiones P variables, siendo el esfuerzo máximo alcanzado en la pared igual a PR/t. Cuando la bombona está llena, la sobrepresión es de 10 MPa y, en la prueba de resistencia previa (que fue superada), se sometió a una presión de 15 MPa.

a) Determine el número de veces que la bombona puede volver a llenarse sin que se rompa por propagación catastrófica de una grieta superficial.

b) Basándose en el criterio de diseño de *fuga antes que rotura*, razone si será seguro operar la bombona a presiones de 10 MPa e indique cuál es la presión máxima a la que podría operar esta bombona.

Datos: Propiedades del acero: σ_{LE} = 800 MPa y K_{Ic} = 50 MPa·m$^{1/2}$. Parámetros de la *ley de Paris* del acero: $A = 2 \cdot 10^{-12}$ y p = 4 (con σ en MPa y ℓ en m).

16.3.4. Una reflexión final

Para terminar este apartado, podemos decir que la mayor parte de lo que se sabe acerca de la fatiga proviene de observaciones de muestras ensayadas en laboratorio, pero este conocimiento debe ser luego aplicado al diseño ingenieril de piezas y estructuras, generalmente mucho mayores y de formas más complejas. Esto no es fácil. Si una determinada amplitud de esfuerzo aplicada un número dado de ciclos causa la rotura de una pequeña muestra de laboratorio, ello no significa que la aplicación del mismo esfuerzo para el mismo número de ciclos produzca necesariamente la rotura de una gran estructura hecha del mismo material, aunque, casi con toda seguridad, causará la aparición de grietas, que, no obstante, no llegarán a alcanzar el tamaño crítico. Lea, en cualquier caso, la Nota 16.6 para profundizar en las estrategias generales para mitigar, en lo posible, los daños producidos por la fatiga.

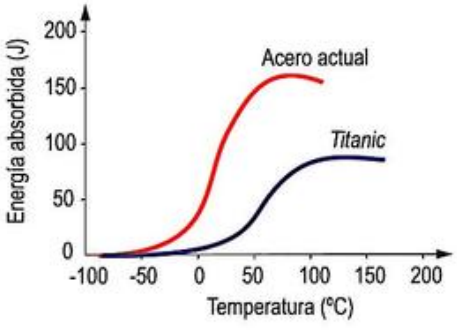
PROBLEMAS PROPUESTOS

16.1. La figura siguiente corresponde a los ensayos de impacto Charpy realizados a porciones de aceros recuperados del *Titanic*, y a probetas de un acero actual de composición similar.

a) Determine, aproximadamente, las temperaturas de transición dúctil-frágil de ambos materiales.

b) Si se estima que la temperatura del agua la noche del accidente del barco era de unos -2 °C en la zona del hundimiento, comente qué posible efecto pudiera haber contribuido al rápido hundimiento del barco.

c) Razone si el efecto sería el mismo si se hubiese empleado en su construcción un acero actual.



Solución: (a) 12 °C y 55 °C. (b) Elevada temperatura de transición D-F (baja tenacidad). (c) No.

16.2. Una pieza de sección cuadrada de lado 20 mm está sometida a una fuerza de tracción de 15 500 N. La pieza se ha realizado con un material cerámico del que se conoce que falla bajo una carga de 22 000 N cuando la longitud de las grietas presentes es de 0.5 mm. Si dicha pieza cerámica es golpeada accidentalmente y se produce una grieta superficial de 0.8 mm de profundidad, indique si se rompería la pieza.

Dato: s_{LE} = 150 MPa.

Solución: Sí se rompería.

16.3. Compare el diámetro que debería tener una pieza para poder soportar una carga estática de 50 000 N durante 165 h de funcionamiento a una temperatura de 550 °C, con el que tendría que tener si la temperatura fuese la ambiente.

Datos: s_{LE} = 600 MPa y C_2 (del parámetro de Larson-Miller) = 23.3. Utilice la Figura 16.21.

Solución: $d_{550\,°C}$-$d_{25\,°C}$ = 4 mm.

16.4. Tras realizar diferentes ensayos bajo cargas cíclicas en un material, se han obtenido los resultados de la tabla adjunta.

a) Dibuje la curva *S-N* del material.

b) Indique si tiene límite de fatiga. En caso afirmativo, indique su valor.

c) Se ha fabricado un eje con este material, de modo que va a trabajar sometido a un esfuerzo cíclico, de nivel medio nulo, cada 10 s. Si se desea que pueda trabajar durante un mínimo de un año, calcule el esfuerzo máximo que podría aplicársele en cada ciclo.

σ_a (MPa)	Ciclos hasta el fallo
720	$2\cdot10^5$
620	$1\cdot10^6$
560	$3\cdot10^6$
510	$1\cdot10^7$
480	$3\cdot10^7$

σ_a (MPa)	Ciclos hasta el fallo
460	$1\cdot10^8$
455	$3\cdot10^8$
451	$1\cdot10^9$
451.2	$1.5\cdot10^9$

Solución: (b) Sí, 451 MPa. (c) 550 MPa.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

16.5. Un material metálico se emplea para fabricar cables que van a utilizarse para sostener la plataforma sobre la que se colocan las cargas en una grúa. Desea predecirse el fallo o no a fatiga de estos cables cuando se someten a las siguientes condiciones:

a) Un esfuerzo cíclico entre -100 y 450 MPa.

b) Un esfuerzo cíclico entre -100 y 450 MPa al que se superpone un esfuerzo estático de 600 MPa, debido a la sustitución de la plataforma por otra más pesada.

Datos: σ_{LF} = 650 MPa y σ_M = 1 250 MPa.

Solución: (a) No hay fallo. (b) Tampoco hay fallo.

16.6. Un determinado elemento con forma recta es sometido a cargas cíclicas que provocan el doblado del mismo hasta formar ángulos de hasta 90°. Cuando la carga es tal que el ángulo de doblado es de 90°, el elemento soporta un máximo de 5 ciclos. Suponga que el elemento se somete a 4 ciclos de carga para cada uno de los ángulos 15°, 30° y 45° (12 ciclos en total). Determine cuántos ciclos adicionales soportará el elemento si se somete a ciclos que provocan un doblado de 60°.

Datos: Suponga que los ángulos de doblado son proporcionalmente equivalentes a esfuerzos soportados por el elemento y que el daño crítico (esfuerzo × ciclos) es el mismo para todos los niveles de esfuerzo.

Solución: 1.5 ciclos.

16.7. Una pieza se ha sometido a diferentes ensayos con esfuerzos cíclicos hasta su rotura. Al aplicarle un esfuerzo máximo de 428.91 MPa, el material soportó 57 000 ciclos, mientras que, cuando se bajó el esfuerzo máximo a 424 MPa, el número de ciclos antes de romperse fue 69 500. Se desea que otra pieza del mismo material soporte un total de 28 500 ciclos antes de romperse, pero de modo que los primeros 8 500 ciclos sean a 428.91 MPa, y los siguientes 5 000 ciclos a 424 MPa. Se pretende, en la última etapa, aplicar un esfuerzo cíclico máximo de 480 MPa. Señale si se producirá el fallo de la pieza antes de concluir los 28 500 ciclos.

Solución: Sí.

16.8. En una máquina, se tiene colocada una pieza sin grietas preexistentes que ha roto por fatiga en dos ocasiones, pese a estar sometida a esfuerzos inferiores al límite elástico. En concreto, la primera vez soportó un total de $2.5 \cdot 10^5$ ciclos cuando el intervalo de esfuerzo al que estuvo sometida se cuantificó en 352.5 MPa. En la segunda ocasión, el intervalo fue de 300 MPa y la rotura sucedió tras $1.5 \cdot 10^6$ ciclos. Estime la duración de la pieza si logra reducirse el intervalo de esfuerzos a 200 MPa.

Solución: $1.357 \cdot 10^8$ ciclos.

16.9. Acaba de colocarse un eje de diámetro 10 mm en una máquina, de modo que se sabe que, durante los primeros $2 \cdot 10^4$ ciclos, los esfuerzos cíclicos serán de ±30 kN, y durante los restantes ciclos, las cargas serán de ±20 kN. Se ha detectado que en dicho eje recién colocado hay una grieta de 0.1 mm producto de su fabricación. Determine:

a) El cociente entre las velocidades de propagación de la grieta al final de la etapa de cargas altas y el inicio de la de cargas bajas.

b) El tamaño de la grieta al concluirse la etapa de cargas altas.

c) El número de ciclos, con cargas bajas, para que se produzca la rotura del eje.

Datos: K_{Ic} = 18 MPa·m$^{1/2}$. Constantes de la ley de Paris: $p = 4$ y $A = 10^{-12}$.

Solución: (a) $v_1/v_2 = 5.06$. (b) $\ell = 1.725 \cdot 10^{-4}$m. (c) N = 124 000 ciclos.

PREGUNTAS TIPO TEST

16.1. En relación a la fractura de materiales:

a) La fractura dúctil tiene lugar por la propagación lenta de una grieta.

b) La dúctil ocurre después de poca o ninguna deformación plástica.

c) A través de una fractografía de un material dúctil policristalino, puede apreciarse si su rotura es transgranular o intergranular.

16.2. La fractura frágil de materiales metálicos de:

a) *Modo I* tiene lugar para valores de esfuerzo mayores que la de *modo II* y no es necesario que en el material haya defectos preexistentes.

b) *Modo II* se da en materiales intrínsecamente frágiles y, sobre todo, a elevadas temperaturas.

c) *Modo III* sucede cuando la resistencia a la fluencia macroscópica es igual al esfuerzo necesario para la propagación de la grieta.

d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

16.3. En los metales, una fractura dúctil, microscópicamente, está formada por hoyuelos (*dimples*).

a) Verdadero.

b) Falso.

16.4. La fractura dúctil en los metales tiene, las características siguientes, excepto una. Indique cuál:

a) Va precedida por una apreciable deformación plástica.

b) Suele llamarse *fractura en copa y cono*.

c) Se inicia, generalmente, en una grieta superficial.

d) Microscópicamente, está formada por hoyuelos (*dimples*).

16.5. En relación a la fragilidad de los materiales metálicos, pueden hacerse las siguientes afirmaciones, excepto una, señálela:

a) Pueden presentar temperatura de transición dúctil-frágil.

b) Los aceros al carbono con contenido alto en carbono son muy sensibles al descenso de la temperatura en el ensayo Charpy.

c) Un ensayo que permite obtener un índice de la fragilidad de un material es el ensayo Charpy.

16.6. En una fractura dúctil, la grieta se propaga de grano en grano de modo transgranular o intergranular.

a) Verdadero.

b) Falso.

16.7. En una fractura frágil, la grieta se propaga de grano en grano de forma muy rápida.

a) Verdadero.

b) Falso.

16.8. El valor de tenacidad a la fractura en deformación plana:

a) En los óxidos metálicos es mayor que en los metales.

b) Depende de factores como la velocidad de deformación o la microestructura.

c) Aumenta si se incrementa el límite elástico del material.

16.9. Las propiedades mecánicas de los materiales dependen únicamente de la naturaleza de los átomos que los componen.

a) Verdadero.

b) Falso.

16.10. El ensayo de flexión por choque permite determinar, entre otras, una de las siguientes propiedades:

a) Tenacidad al impacto del material.

b) Temperatura de transición dúctil-frágil.

c) Temperatura de recristalización.

d) Resistencia a la flexión.

16.11. En general, un requisito para que un material tenga un buen comportamiento a baja y alta temperatura es que su estructura sea CCC.

a) Verdadero.

b) Falso.

16.12. Un material tenaz al impacto absorbe una gran cantidad de energía antes de romperse.

a) Verdadero.

b) Falso.

16.13. De acuerdo con la Mecánica de la Fractura, una grieta se vuelve inestable siempre que el esfuerzo supere $(2\gamma E/(\pi \ell))^{1/2}$.

a) Verdadero.

b) Falso.

© Ediciones Paraninfo

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

16.14. De acuerdo con la Mecánica de la Fractura para fractura frágil, el esfuerzo requerido para propagar una grieta es:
a) Proporcional a $(\ell/E)^{1/2}$.
b) Proporcional a $\ell^{1/2}$.
c) Proporcional a $\ell^{-1/2}$.

16.15. El parámetro de Larson-Miller:
a) Permite estimar el máximo esfuerzo que puede aplicarse para que no haya fallo por termofluencia.
b) Tiene la forma $P_{LM}(s) = \log(t_R) - C_1/T$.
c) Estima la máxima amplitud del esfuerzo que puede aplicarse para que no haya fallo por fatiga.
d) Tiene la forma $P_{LM}(s) = T\ln(t_R) + C_2$.

16.16. En relación a la rotura por fatiga, elija la opción incorrecta.
a) En general, la rotura por fatiga comienza en microgrietas o defectos previos existentes en la superficie del material.
b) La fatiga no puede producirse por factores térmicos.
c) La grieta de fatiga se caracteriza por la existencia de unas marcas típicas (marcas de playa).

16.17. La fatiga es un modo de fallo en servicio de un material que es sometido a una carga constante a elevada temperatura.
a) Verdadero.
b) Falso.

16.18. La ecuación de Goodman:
a) Relaciona la resistencia frente a fatiga con el límite elástico del material.
b) Tiene la forma $\sigma_F = \sigma_{LE}(1 + \sigma_m/\sigma_M)$.
c) Relaciona la resistencia frente a fatiga con la magnitud del esfuerzo medio.
d) Tiene la forma $\sigma_a = \sigma_{LE}(1 - \sigma_m/\sigma_M)$.

16.19. Realmente, todos los materiales metálicos tienen un límite de fatiga, cuando se aumenta el número de ciclos.
a) Verdadero.
b) Falso.

16.20. La resistencia a fatiga de un material se reduce debido a:
a) Un esfuerzo medio negativo.
b) Una menor amplitud del esfuerzo.
c) Las tensiones residuales permanentes de compresión.
d) Un pobre acabado superficial.

16.21. Un material sometido a esfuerzos cíclicos puede romperse a esfuerzos inferiores al límite elástico del material.
a) Verdadero.
b) Falso.

16.22. La ley de Paris:
a) Es aplicable al tercer periodo de la termofluencia.
b) Relaciona la velocidad de deformación con la temperatura.
c) Relaciona el crecimiento de grieta por fatiga y ΔK.
d) Relaciona $\dot{\varepsilon}_S^2$ con ΔK.

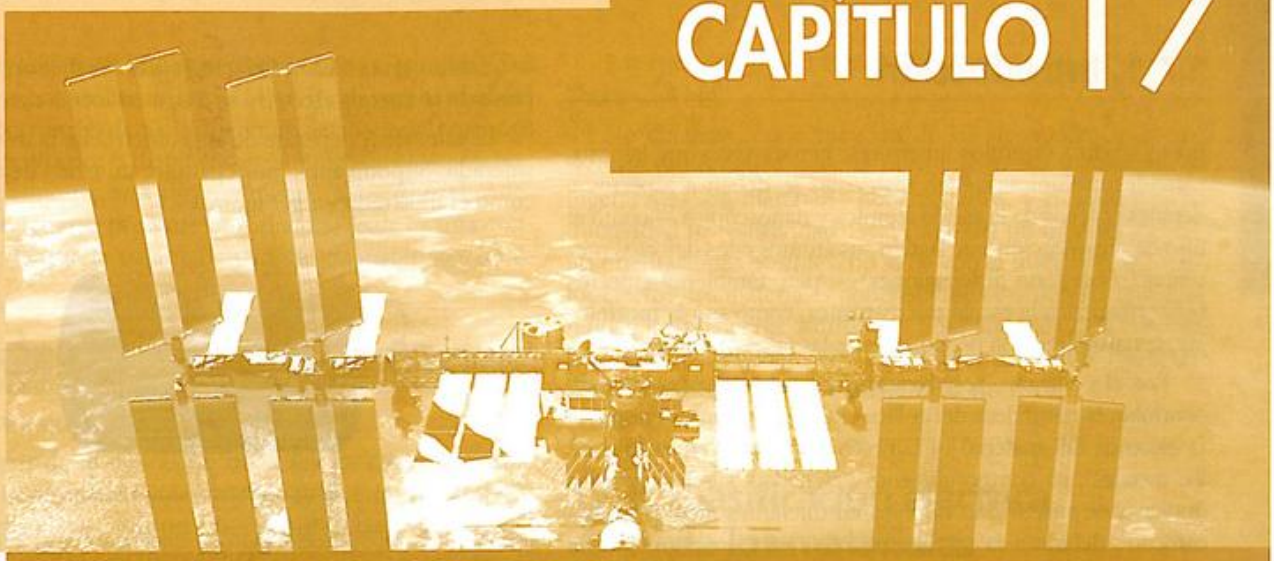
16.23. Las grietas preexistentes siempre crecerán a fatiga, independientemente del nivel del factor de intensidad de esfuerzos.
a) Verdadero.
b) Falso.

16.24. Para el mismo intervalo del factor de intensidad de esfuerzos en la punta de una grieta, el ritmo de crecimiento de una grieta:
a) En un material polimérico, es muy inferior al de un metálico.
b) En un material polimérico, es muy superior al de un metálico.
c) En materiales poliméricos y metálicos, son muy parecidos.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

Solución de las preguntas tipo test

16.1. (a); **16.2.** (c); **16.3.** (a); **16.4.** (c); **16.5.** (b); **16.6.** (b); **16.7.** (a); **16.8.** (b); **16.9.** (b); **16.10.** (b); **16.11.** (a); **16.12.** (a); **16.13.** (a); **16.14.** (c); **16.15.** (a); **16.16.** (b); **16.17.** (b); **16.18.** (c); **16.19.** (a); **16.20.** (d); **16.21.** (a); **16.22.** (c); **16.23.** (b); **16.24.** (b).

CAPÍTULO 17



Propiedades eléctricas de los materiales

Bandas y conductores

CONTENIDO

17.1. Introducción
17.2. La conductividad eléctrica
17.3. Clasificación eléctrica de los materiales
17.4. El modelo de bandas de energía
17.5. Conducción en conductores

RECURSOS DIGITALES

Nota 17.1. Velocidad de arrastre
Nota 17.2. La ecuación del transporte de carga
Nota 17.3. El efecto Hall
Nota 17.4. Un poco de estadística cuántica
Nota 17.5. Un planteamiento alternativo del modelo cuántico de conducción
Nota 17.6. Masas efectivas de los electrones
Nota 17.7. Conductividad eléctrica en corriente alterna
Nota 17.8. Resistividad de sistemas multifásicos
Nota 17.9. Transporte de energía eléctrica mediante superconductores

Adenda: Determinación de resistividades eléctricas

© Ediciones Paraninfo

17.1. Introducción

En los cuatro capítulos anteriores, hemos visto que las propiedades mecánicas de los materiales se deben a aspectos y detalles propios de la escala atómica y nanoscópica —como el tipo de organización que siguen sus átomos o los defectos presentes (sobre todo dislocaciones)—, pero también a aspectos concernientes a la escala microscópica, como son la morfología, la naturaleza y la proporción de las fases presentes.

Por el contrario, son básicamente los electrones los que controlan la naturaleza del enlace entre los átomos, la respuesta eléctrica del material (y también la térmica, en el caso de los metales), su comportamiento magnético, sus propiedades ópticas y su reactividad química en diferentes medios. (Lógicamente, debido a la interferencia que en el movimiento de los electrones originan ciertos detalles microestructurales, la naturaleza microestructural del material también ejercerá cierta influencia). Mas lo verdaderamente sorprendente de todo esto es que la masa de los electrones de un átomo representa algo menos del 0.03 % de la masa total. Ya dijimos en el Capítulo 2 que los protones y neutrones de los núcleos intervienen muy poco en la historia que se cuenta en este libro. Dichas partículas están confinadas en los extraordinariamente pequeños núcleos atómicos, de modo que, para extraerlas de su confinamiento, son necesarias energías enormes, que habitualmente no se ponen en juego en los procesos (salvo en las aplicaciones y dispositivos de tecnología nuclear). Así pues, las partículas que interesan en este libro son los electrones. En este capítulo y en los siguientes, tendrá ocasión de comprobar de qué son capaces.

17.2. La conductividad eléctrica

Una de las más importantes características eléctricas de un material es la mayor o menor facilidad con la que puede conducir la corriente eléctrica. La **ley de Ohm** establece que la **diferencia de potencial** aplicada a una muestra, V, es directamente proporcional a la **intensidad de la corriente** que la atraviesa, I, esto es, a la carga que fluye por unidad de tiempo. Matemáticamente:

$$V = RI \tag{17.1}$$

donde la constante de proporcionalidad, R, es la **resistencia eléctrica** del material a través del cual pasa la corriente. En el S.I., V se mide en voltios (V), I, en amperios (A), y R, en ohmios (Ω). Dado que la resistencia eléctrica mide la oposición que ofrece un conductor al paso de la corriente eléctrica (cualquier flujo neto de carga), resulta lógico que esta oposición, que puede entenderse como una especie de «fricción interna», se salde con una pérdida de energía que se transformará en calor (**efecto Joule**). Se dice entonces que parte de la energía eléctrica se *disipa* en forma de calor.

El valor de R depende de la geometría de la muestra considerada. Supongamos, por ejemplo, un trozo de conductor como el mostrado en la Figura 17.1.

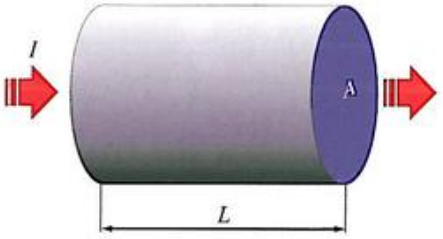


Figura 17.1. Muestra de sección A y longitud L que es atravesada por una intensidad I.

Experimentalmente se ha constatado que la resistencia eléctrica de dicha muestra, R, aumenta con la longitud, L, y disminuye con el área de la sección transversal, A. En consecuencia, convendría definir una magnitud que fuera independiente de la geometría de la muestra considerada. Tal magnitud se denomina **resistividad eléctrica** (ρ) y se define como:

$$\rho = R\frac{A}{L} \tag{17.2}$$

cuyas unidades en el S.I. son Ω·m. Otra magnitud igualmente útil y relacionada con esta es la **conductividad eléctrica**, σ, que se define como el inverso de la resistividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{17.3}$$

y que en el S.I., se expresa en $(\Omega\cdot m)^{-1}$. No obstante, la resistividad de los materiales comerciales suele expresarse en % IACS (de *International Annealed Copper Standard*, esto es, patrón internacional de cobre recocido). Esta unidad toma como referencia al denominado *cobre de alta conductividad libre de oxígeno* (o cobre OFHC, del inglés *Oxygen-Free High Conductivity*), cuya pureza alcanza la cifra del 99.995 %. La equivalencia con las unidades del S.I. es la siguiente: el 100 % IACS = $5.800\cdot10^7$ $(\Omega\cdot m)^{-1}$. (En la Adenda de este capítulo encontrará información detallada sobre la determinación experimental de resistividades eléctricas).

Como se demuestra en el Ejercicio resuelto 17.1, utilizando la definición de la conductividad, la ley de Ohm puede expresarse como:

$$\mathcal{J} = \sigma \mathcal{E}_0 \tag{17.4}$$

donde $\mathcal{J}$ es la **densidad de corriente** (esto es, la intensidad de corriente por unidad de área, I/A) y $\mathcal{E}_0$ es la **intensidad del campo eléctrico** (es decir, la diferencia de potencial entre dos puntos dividida por la distancia que los separa; básicamente, $\mathcal{E}_0 = V/L$, aunque, más rigurosamente, $\mathcal{E}_0 = dV/dx$). Además, ha de tenerse presente que el *efecto Joule* es una consecuencia de que la conductividad de los materiales no es infinita.

Ejercicio resuelto 17.1

Demuestre que:

a) A partir de la expresión de la *ley de Ohm* ($V = RI$) y de la definición de σ, dicha ley puede rescribirse como $\mathcal{J} = \sigma\mathcal{E}_0$, siendo $\mathcal{J}$ la densidad de corriente y $\mathcal{E}_0$, el campo eléctrico aplicado.

b) La ley que cuantifica el *efecto Joule* ($P = I^2R$) también puede expresarse como $P_v = \sigma\mathcal{E}_0^2$, siendo P la potencia eléctrica disipada y P_v, la potencia eléctrica disipada por unidad de volumen.

Atendiendo a la definición de la *densidad de corriente*, es obvio que el cociente $\mathcal{J}/e$, siendo e el valor absoluto de la carga eléctrica del electrón, ha de expresar el *flujo de carga*, esto es, el *número de cargas que atraviesan la unidad de superficie por unidad de tiempo*. De hecho, sustituyendo la definición de $\mathcal{E}_0$ en la Expresión (17.4), se obtiene que $\mathcal{J} = \sigma(dV/dx)$ y, dividiendo por e ambos miembros, se obtiene finalmente que $\mathcal{J}/e = (\sigma/e)(dV/dx)$; expresión que describe el flujo de carga eléctrica y que recuerda formalmente a la *primera ley de Fick* de la difusión que vimos en el Capítulo 7. (Como veremos en el Capítulo 22, dedicado a las propiedades térmicas de los materiales, el flujo de calor también se rige por una ley similar).

Para terminar, digamos que la resistividad (o la conductividad) de los materiales monocristalinos, como tantas otras propiedades, depende, en general, de la dirección a lo largo de la cual se mide. Los monocristales cúbicos, no obstante, poseen tan elevado grado de simetría que pueden considerarse, a efectos de la conducción, como prácticamente isótropos[1]. Para un conductor con estructura hexagonal, sin embargo, la resistividad (al igual que la conductividad) no es la misma a lo largo del eje c (digamos ρ_c) que a lo largo del eje a (digamos ρ_a). Para una dirección arbitraria que forma un ángulo θ con el plano basal, se cumple que:

$$\rho(\theta) = \rho_c + (\rho_a - \rho_c)\cos^2\theta \qquad (17.5)$$

[1] Un material es *isótropo* cuando sus propiedades no varían según qué dirección se considere.

Por ejemplo, $\rho_c = 3.5\cdot10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$ y $\rho_a = 4.2\cdot10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$, en el caso del Mg.

No obstante, en la mayoría de las situaciones, esto carece de importancia pues la mayor parte de los materiales ingenieriles son materiales policristalinos, y en ellos la conductividad (o resistividad), resultado del promedio de todas las orientaciones posibles, no varía con la dirección. A todos los efectos, los materiales policristalinos pueden ser considerados eléctricamente isótropos[2]. Solo aquellos que exhiban microestructuralmente cierta dirección preferente (materiales texturados) mostrarán anisotropía eléctrica.

17.3. Clasificación eléctrica de los materiales

Las conductividades eléctricas de los materiales se mueven en un sorprendente intervalo de valores, que abarca unos 27 órdenes de magnitud[3]. Probablemente, ninguna otra magnitud física experimenta tan amplia variación. Tal diversidad de comportamiento hace de la conductividad una buena variable para clasificar a los materiales desde el punto de vista eléctrico. En este sentido, pueden distinguirse tres grandes grupos: **conductores**, **semiconductores** y **aislantes**.

Los materiales *conductores* conducen muy bien la corriente eléctrica. Típicamente, tienen conductividades que oscilan entre 10^5 y 10^9 $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$. Todos los metales son buenos conductores. Aunque los materiales cerámicos, intrínsecamente, no son buenos conductores eléctricos en estado sólido, mediante la adición de impurezas, pueden alcanzar valores de conductividad típicos de los conductores. Actualmente, también es posible fabricar materiales poliméricos conductores. En el extremo superior de la conductividad, se encuentran los llamados **superconductores**, conductores que, por debajo de determinada temperatura, tienen una conductividad enorme, prácticamente infinita. Pertenecen a esta categoría materiales metálicos, principalmente, pero también algunos materiales cerámicos y poliméricos inorgánicos.

En el extremo opuesto, se sitúan los *aislantes* (o *dieléctricos*): materiales con muy bajas conductividades eléctricas, inferiores a 10^{-6} $(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$. Los materiales cerámicos puros, ya sean iónicos o covalentes, pertenecen generalmente a este grupo. También pertenecen a él la inmensa mayoría de los materiales poliméricos.

Los materiales con conductividades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes, típicamente entre

[2] Si ese es el caso, la Expresión (17.5), aplicable a una estructura hexagonal, se reduce a la media aritmética de los dos valores, ρ_a y ρ_c, pues el valor promedio del término $\cos^2\theta$ es ½.

[3] Muchos más, si se consideran los superconductores.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

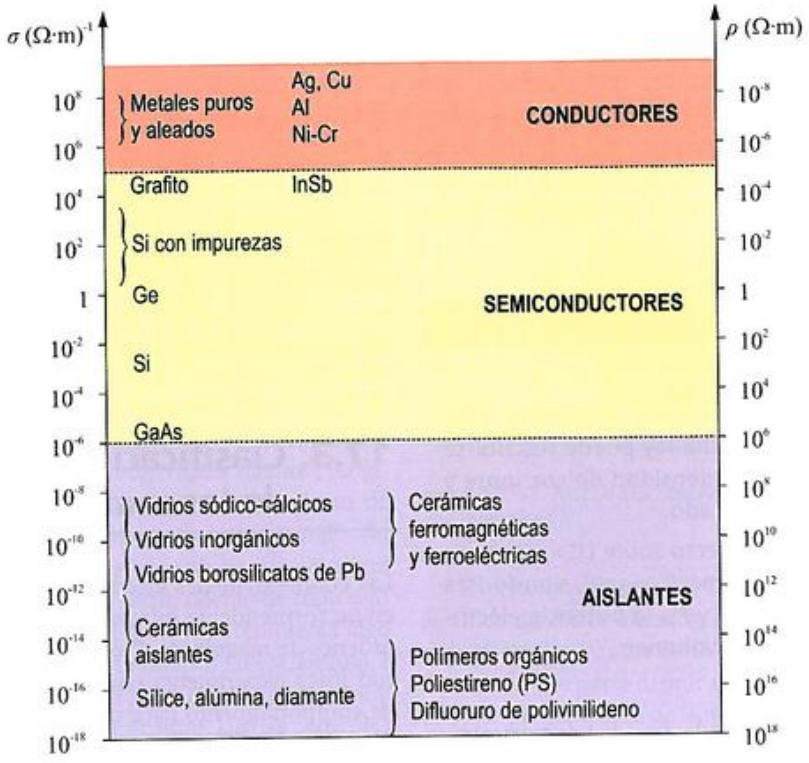


Figura 17.2. Clasificación del comportamiento eléctrico de los materiales. Los ejemplos mostrados corresponden a medidas realizadas a temperatura ambiente.

10^{-6} y 10^{5} $(\Omega\cdot m)^{-1}$, se denominan *semiconductores*. Como explicaremos más adelante, el carácter semiconductor es un aspecto fuertemente dependiente de la temperatura.

La Figura 17.2 muestra el rango de clasificación eléctrica de los materiales, así como algunos ejemplos notables.

Inmediatamente, nos asalta la siguiente pregunta: ¿a qué se debe esta notable diferencia de comportamiento? Para poder contestarla, debemos reflexionar sobre qué es realmente una *corriente eléctrica*.

De forma general, puede decirse que *corriente eléctrica* es todo flujo de carga, sea cual sea el origen y la naturaleza de esta. Por ejemplo, en soluciones líquidas, un cierto porcentaje de las moléculas constituyentes se encuentra habitualmente disociadas en dos partes con cargas opuestas (iones) o bien están presentes iones procedentes de materiales iónicos (como sales). Si un campo eléctrico se establece en tales líquidos, los iones positivos se mueven en la dirección del campo y los iones negativos en dirección contraria y, habitualmente, con velocidades distintas. Lo mismo puede decirse de los gases, en los que la presencia de iones también permite cierta conductividad. No obstante, la corriente eléctrica en la mayoría de los materiales sólidos consiste en un flujo de electrones. Dado que todos los materiales poseen ingentes cantidades de electrones —todos los átomos poseen electrones—, ¿cómo justificar tan amplia variación del comportamiento eléctrico? Resulta evidente, pues, que la capacidad de los electrones para participar en la conducción dependerá mucho del tipo de material considerado.

El modelo de enlace metálico, basado en la existencia de un «gas» de electrones con plena libertad de movimiento, puede servirnos para explicar por qué los metales son tan excelentes conductores. Pero ¿qué sucede con los materiales no metálicos, con enlaces covalentes o iónicos, y que carecen de tales electrones libres? ¿Cómo modelar su comportamiento eléctrico? Afortunadamente, hoy en día se dispone de un modelo satisfactorio capaz de interpretar el comportamiento eléctrico de los distintos materiales: se trata del **modelo de bandas**, que analizaremos a continuación.

17.4. El modelo de bandas de energía

No es posible describir este modelo en términos clásicos, esto es, siguiendo la Mecánica de Newton. El *modelo de bandas* es un resultado del comportamiento cuántico (no clásico) de los electrones. Algunas de las ideas que siguen ya le habrán sido presentadas en cursos previos. De todas formas, en el Apéndice B, encontrará una breve introducción a las ideas y conceptos de la Física Cuántica.

17.4.1. Origen de las bandas de energía

Los electrones de un átomo no pueden tener cualquier energía, sino solo unos valores muy concretos (Nota 2.1), denominados **niveles de energía**. (Se dice por ello que las energías están *cuantizadas*). Los electrones, normalmente, ocupan los niveles de menor energía, a razón de dos electrones (con espín opuesto) por cada nivel de energía, de acuerdo con el **principio de exclusión de Pauli** (Figura 17.3).

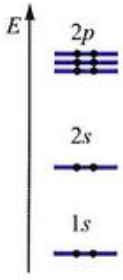


Figura 17.3. Cuantización de los niveles de energía de los electrones de un átomo. Cada nivel solo puede albergar dos electrones y estos han de tener espines opuestos. Recuerde siempre que esto solo es una representación abstracta, en la que la energía crece hacia arriba.

Cuando dos átomos idénticos, inicialmente muy alejados, se aproximan entre sí hasta que sus nubes electrónicas comienzan a solaparse (Figura 17.4a), deberían existir niveles energéticos con cuatro electrones por nivel (dos aportados por un átomo y otros dos aportados por el otro). Para evitar esta violación del *principio de exclusión*, los niveles, en principio idénticos, se desplazan ligeramente, hacia arriba y hacia abajo, como se muestra en la Figura 17.4a.

Un sólido puede considerarse el resultado del acercamiento de un ingente número de átomos (digamos, por ejemplo, N), inicialmente separados, que, a medida que se acercan, van enlazándose unos con otros para formar la disposición atómica propia del material. En virtud del principio de exclusión, cada nivel de energía atómico se desdoblará en múltiples niveles distintos, pero muy próximos entre sí, formando lo que se denomina una **banda de energía** (Figura 17.4b). El grado de desdoblamiento dependerá de la separación interatómica y empezará con los niveles de mayor energía (ocupados por los electrones más exteriores), puesto que estos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos se acercan. Pueden surgir, además, **franjas prohibidas** entre bandas de energía, que no pueden ser ocupados por electrones y cuya extensión depende de la naturaleza de los átomos que constituyen el sólido. Sucede, además, que distintas bandas pueden solaparse entre sí, como también se muestra en la Figura 17.4.

El número de niveles dentro de cada banda será igual al número total de niveles con los que contribuyen los N átomos. Por ejemplo, una banda s constará de N niveles de energía. En cambio, una banda p constará de $3N$ niveles porque cada nivel atómico p está constituido, a su vez, por tres subniveles (p_x, p_y y p_z). Con respecto a la ocupación, cada nivel de energía puede acomodar, como siempre, solo dos electrones, que deben tener, además, espines opuestos. Esto quiere decir que habrá $2N$ electrones en cada banda s, $6N$ electrones en cada banda p, $10N$ electrones en cada banda d, y $14N$ en cada banda f.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son una consecuencia de su estructura electrónica de bandas o, más concretamente, de la disposición de las bandas electrónicas más exteriores y de la manera en la que estas se llenan de electrones.

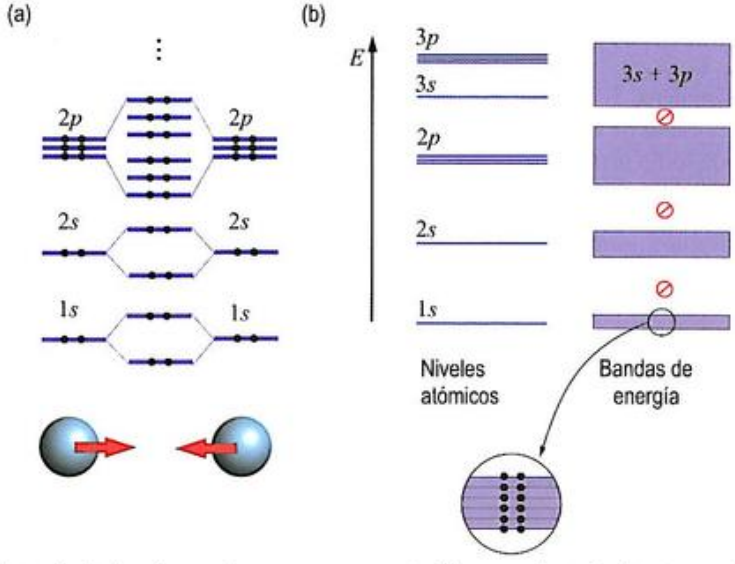


Figura 17.4. (a) Desdoblamiento de niveles de energía como consecuencia del acercamiento de dos átomos. (b) Justificación de la aparición de bandas de energía permitidas y prohibidas a partir de la cuantización de los niveles de energía atómicos.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

En la descripción de los fenómenos de conducción, resulta muy útil introducir dos nuevos conceptos que se emplearán con mucha frecuencia. Tales conceptos son los de **banda de valencia** y **banda de conducción**. Se denomina *banda de valencia* (BV) a la banda más externa que contiene electrones incluso a 0 K. Esta banda contendrá a los electrones con mayor energía, o sea, los electrones de valencia del átomo. Se denomina *banda de conducción* (BC) a la banda de menor energía en la que, a 0 K, existen estados vacíos. Esta banda contendrá a los electrones libres, no ligados a ningún enlace, que pueden participar en la conducción. Estas dos definiciones no son excluyentes y un sólido puede tener una banda que sea a la vez de conducción y de valencia, siempre que dicha banda se encuentre parcialmente ocupada por electrones.

17.4.2. Estructura de bandas de conductores, semiconductores y aislantes

Los tres comportamientos eléctricos que establecimos en nuestra clasificación eléctrica (conductores, semiconductores y aislantes) pueden relacionarse perfectamente con los cuatro tipos distintos de estructuras de bandas de energía que aparecen a 0 K (Figura 17.5).

En el primero de ellos (Figura 17.5a), la banda de valencia solo está parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al estado ocupado de más alta energía a 0 K (medida desde el borde inferior de la banda) se denomina **energía de Fermi** y se designa habitualmente por E_F. Este tipo de estructura de bandas es propia de algunos metales, en particular, de aquellos que tienen un solo electrón de valencia, como, por ejemplo, el sodio, cuya configuración electrónica es $1s^2\,2s^2p^6\,3s^1$ (Figura 17.6). Un cristal de Na tendrá las bandas correspondientes a los niveles $1s$, $2s$ y $2p$ completamente llenas debido a que sus respectivas capas electrónicas también lo están. Pero la banda $3s$ estará semillena. Si el cristal lo constituyen N átomos, la banda $3s$ será capaz de acomodar $2N$ electrones, pero como cada átomo de sodio tiene un solo electrón $3s$, solo la mitad de los posibles estados electrónicos estarán ocupados dentro de la banda $3s$. Más adelante, veremos que es la existencia de estados libres próximos (a los que puedan emigrar los electrones sin violar el principio de exclusión), y su mayor o menor número, lo que hace posible la aceleración o deceleración de los electrones ante un campo aplicado y determina el valor de la conductividad eléctrica del material.

El segundo tipo de estructura de bandas de energía (Figura 17.5a), también presente en los conductores, tiene la banda de valencia llena, pero se solapa con la banda de conducción. El magnesio, por ejemplo, tiene este tipo de estructura de bandas (Figura 17.6). La configuración electrónica del magnesio es $1s^2\,2s^2p^6\,3s^2$, así pues, tiene llenas todas las capas que contienen electrones. Como sucede que el nivel $3p$ (el primer nivel que seguiría al $3s$ y que, por tanto, está vacío) está bastante cerca del $3s$, cuando se forma el sólido, la banda $3s$ y la banda $3p$ (que está vacía) se solapan. Como el número total de niveles de energía disponibles de las bandas $3s$ y $3p$ es $2N + 6N = 8N$ y solamente hay $2N$ electrones, quedan $6N$ estados vacíos. Por consiguiente, el magnesio debería ser un buen conductor, y así lo confirma la experiencia. Los materiales metálicos que en estado sólido son conductores debido a este solapamiento entre una banda llena y una vacía se denominan, a veces, *semimetales*.

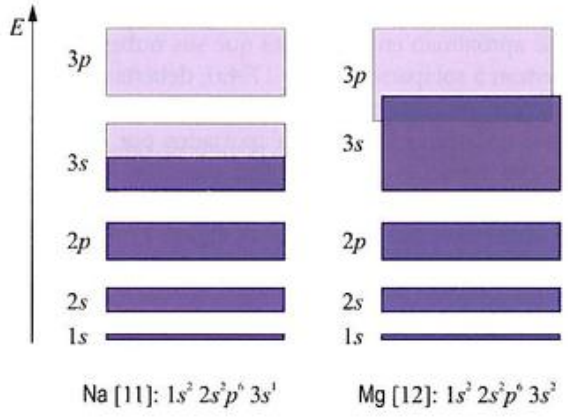


Figura 17.6. Estructura de bandas del sodio y del magnesio. Las zonas coloreadas de azul intenso representan niveles ocupados dentro de cada banda.

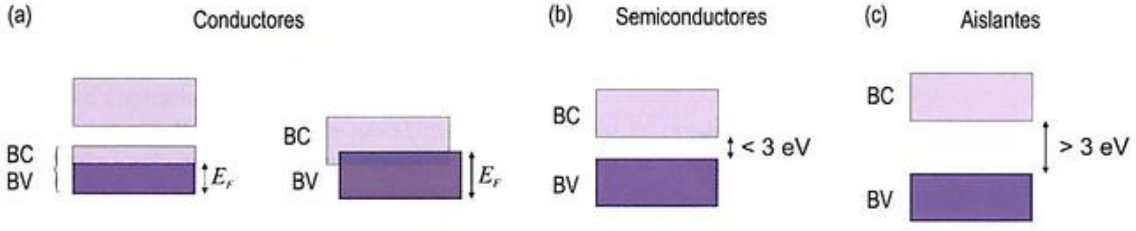


Figura 17.5. Estructura de bandas de energía para los diferentes comportamientos eléctricos a la temperatura del cero absoluto (0 K): (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes. Las zonas coloreadas de azul intenso representan niveles ocupados dentro de cada banda.

© Ediciones Paraninfo

En el grupo de los metales de transición, como el hierro, se superponen las bandas $3d$, $4s$ y $4p$, y no hay suficientes electrones para llenarlas. Análogamente, en los elementos de las series de lantánidos y actínidos, se solapan las bandas $4f$, $5d$, $6s$ y $6p$. Igualmente, el número de electrones es insuficiente para llenarlas. Todos estos elementos también exhibirán, por tanto, un comportamiento conductor.

Los otros dos tipos de bandas de energía son bastante similares (Figuras 17.5b y 17.5c). En ambos casos, todos los estados en la banda de valencia están completamente llenos de electrones. Sin embargo, no existe solapamiento entre esta y la banda de conducción (que está vacía), por lo que se origina un intervalo de energías prohibidas entre ambas, que llamaremos **intervalo prohibido**[4] (E_{IP}). En los materiales muy puros, no existen electrones con energías comprendidas en este intervalo. Este tipo de bandas es el propio de semiconductores y aislantes.

La diferencia entre estos dos casos reside en *la magnitud del intervalo prohibido*, que, como veremos más adelante, tiene una importancia crucial. (En este contexto, suele ser habitual expresar esta magnitud, y en general cualquier otra energía, en la unidad denominada **electrón-voltio**, eV, siendo 1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J). Como todos los estados de la banda de valencia están ocupados, los electrones no pueden ni aumentar ni disminuir de energía; no pueden, por tanto, cambiar su estado dentro de la banda, porque violarían el principio de exclusión. La única posibilidad para excitar un electrón es transferirlo a la banda de conducción vacía, pero para ello se requiere una energía igual o superior a E_{IP}. La conductividad del material dependerá, por tanto, de que los electrones tengan o no la energía suficiente para salvar la brecha que supone el intervalo prohibido. Si este es relativamente ancho en relación con la energía térmica —en promedio de unos 0.026 eV a temperatura ambiente—, por ejemplo, mayor de 3 eV, el material no conducirá; este es el caso de los aislantes. En cambio, si es estrecho (menor de 3 eV, pero típicamente ~1 eV), como sucede en los semiconductores, el material sí conducirá, aunque con conductividades mucho menores que las propias de los conductores.

A temperatura ambiente, son semiconductores el Si, el Ge y el Sn (en su forma alotrópica denominada *Sn gris*)[5], sin embargo, el carbono, situado en el mismo grupo de la Tabla Periódica, en la forma alotrópica de diamante, es un excelente aislante. El mayor valor del intervalo prohibido en el C, estrechamente relacionado con la mayor fortaleza de su enlace[6], es la causa de esta significativa diferencia. La Figura 17.7 describe gráficamente la estructura de bandas de los elementos antes mencionados.

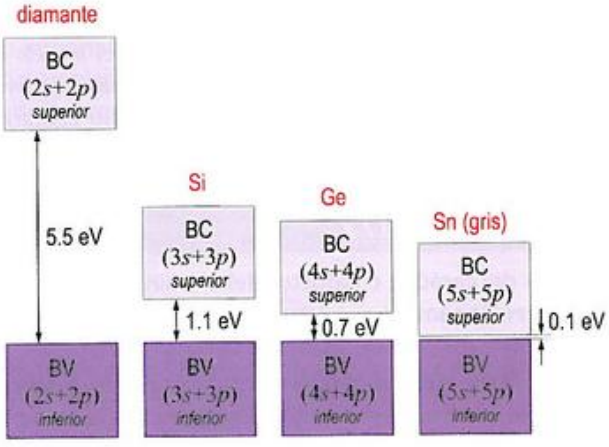


Figura 17.7. Estructura de bandas del carbono (diamante), silicio, germanio y estaño (gris). De los cuatro casos representados, solo el carbono es un aislante a temperatura ambiente.

A la vista de la Figura 17.7, es fácil concluir que la explicación de la estructura de bandas de los semiconductores debe de ser bastante más complicada que la de los metales. De hecho, a primera vista, la estructura de las bandas de elementos como el C (diamante), el Si, el Ge o el Sn (gris) resulta bastante extraña si se analizan las configuraciones electrónicas de los distintos átomos individuales. Pensemos, por ejemplo, en el carbono. Su configuración electrónica es [He] $2s^2p^2$. Dado que el nivel atómico $2p$ está parcialmente lleno (podría albergar hasta 6 electrones), cabría pensar que la banda a la que este nivel daría lugar cuando se formase el sólido sería una banda p parcialmente llena, lo que otorgaría al carbono un carácter conductor. La situación, sin embargo, es bien distinta: cuando se forma el diamante, los niveles s y p interactúan tan fuertemente que dan lugar a dos bandas híbridas ($s + p$), separadas por un intervalo prohibido. Cada una de estas bandas híbridas (*inferior* y *superior*) puede albergar $4N$ electrones (siendo N el número de átomos), lo que daría un total de $8N$ electrones, conforme al hecho de que los niveles $2s$ y $2p$ atómicos pueden albergar un máximo de 8 electrones. Como realmente cada átomo solo tiene 4 electrones de valencia, la banda *inferior* (BV) estará llena, pero la *superior* (BC) estará completamente vacía. La situación es completamente similar en el caso del Si, Ge y Sn (gris), con la salvedad de que

[4] O también *brecha de energía*. En la bibliografía inglesa, siempre aparece referido como *gap*, por lo que la magnitud es designada habitualmente como E_g.

[5] La forma alotrópica más abundante del estaño no es el Sn gris (con estructura cristalina del diamante), sino el Sn blanco (tetragonal). Debido a su estructura cristalina más compacta, el Sn blanco posee una mayor densidad que la otra variedad (7.31 g/cm³ frente a 5.76 g/cm³). Esta diferente concentración atómica condiciona fuertemente la estructura de bandas, de modo que la variedad de Sn blanco resulta ser conductora, mientras que la de Sn gris, semiconductora.

[6] Como veremos en los capítulos siguientes, en los materiales que no disponen de electrones libres, la conducción solo será posible cuando electrones inicialmente ligados, es decir, que estén formando enlace, se liberen. Así pues, la consecución de la «libertad» implica romper enlaces. La energía de enlace, por tanto, representa el valor del intervalo prohibido.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

los niveles implicados corresponden a números cuánticos superiores y que el intervalo prohibido es diferente.

En lo que queda de capítulo, analizaremos pormenorizadamente el comportamiento eléctrico de los conductores y, en los dos capítulos siguientes, el de semiconductores y aislantes. Se hará desde el punto de vista atómico, *modelo de enlace*, y desde el punto de vista abstracto del *modelo de bandas*. Ambas descripciones son complementarias y equivalentes en muchos sentidos, por lo que su estudio conjunto permitirá conseguir una buena comprensión de este tema.

Ejercicio resuelto 17.2

A tenor del carácter conductor del aluminio, represente esquemáticamente su estructura de bandas.

17.5. Conducción en conductores

Comenzaremos estudiando los conductores, que, históricamente, fueron los primeros en ser comprendidos. Como hemos señalado, la descripción de su capacidad de conducción se hará desde la perspectiva del *modelo de enlace* y desde el *modelo de bandas*. Comencemos por la primera.

17.5.1. Conducción según el modelo de enlace

En 1900, Drude ideó un modelo de enlace metálico según el cual los átomos de un cristal metálico cedían unos pocos electrones a un fondo común, convirtiéndose en iones. Los electrones liberados constituían un enjambre, una especie de «gas» de carga negativa, que se movía erráticamente entre los iones positivos del cristal y actuaba como un pegamento o aglutinante que impedía la repulsión propia de iones del mismo signo (utilizamos este modelo en el Capítulo 2, al hablar del enlace metálico). La imagen no solo era capaz de explicar la cohesión de los metales, sino que era más fecunda aún, pues también podía explicar la excelente conductividad eléctrica característica de los metales. Drude no se contentó con una explicación cualitativa, sino que logró obtener una expresión para calcular el valor de la conductividad eléctrica de un metal (medible macroscópicamente) a partir de propiedades microscópicas de los electrones. Toda una hazaña para la época en la que se propuso este modelo.

Para ello, Drude imaginó que, en ausencia de campo eléctrico aplicado, los electrones vagarían moviéndose aleatoriamente en todas las direcciones posibles, de modo que su velocidad promedio (entendida como magnitud vectorial) sería nula, y, por ende, el desplazamiento neto también sería nulo (Figura 17.8a). Esta situación cambiaría cuando los electrones se vieran sometidos a la influencia de un campo eléctrico, $\vec{\mathcal{E}}_0$, como el que se establece en un cable metálico cuando entre sus extremos se impone una diferencia de potencial. Entonces, cada electrón libre (como carga negativa que es) se vería sometido a la acción de una fuerza igual a $-e\vec{\mathcal{E}}_0$ y sería acelerado en sentido opuesto al del campo[7]. La consecuencia de este «arrastre» es un desplazamiento neto de los electrones que externamente puede identificarse como una corriente eléctrica (Figura 17.8b).

Pero si la fuerza ejercida por el campo fuera la única que sintieran los electrones libres, estos acelerarían constantemente y sus velocidades no pararían de crecer. Como consecuencia, la intensidad de corriente (el flujo de carga por unidad de tiempo) que circularía por el cable aumentaría con el tiempo, contrariamente a lo que asegura la bien contrastada *ley de Ohm*. Para que esta ley pueda ser posible, sobre cada electrón, además de la fuerza ejercida por el campo, debería actuar alguna otra fuerza que se opusiera a la primera. Drude concibió que los electrones, al moverse a través del

[7] El *sentido del campo eléctrico* se define como el que seguiría una carga positiva.

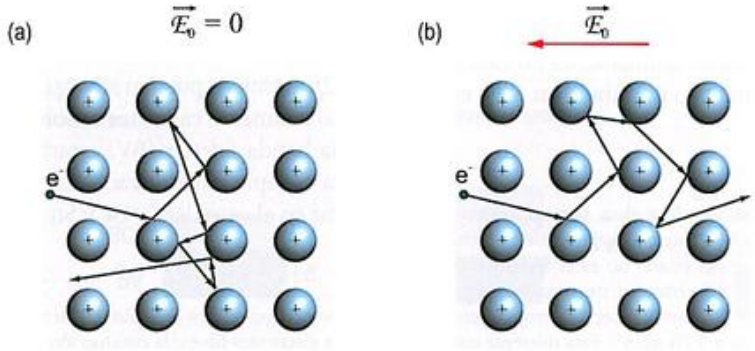


Figura 17.8. Movimiento errático de un electrón con: (a) ausencia de campo eléctrico y (b) un campo eléctrico aplicado. En (a) no hay desplazamiento neto del electrón, pero sí lo hay en (b).

cristal, colisionaban repetidamente con los iones del mismo; aceleraban, ganaban velocidad y la perdían tras colisionar con un ion. Una y otra vez. El resultado era que, en términos promedios, los electrones eran arrastrados en la dirección de la fuerza eléctrica a una velocidad constante, que Drude llamó **velocidad de deriva** o **de arrastre**, v_d. Además, Drude fue capaz de determinar una expresión para calcularla (vea la Nota 17.1 si está interesado en la demostración):

$$v_d = \frac{e\tau\mathcal{E}_0}{m_e} \qquad (17.6)$$

donde e representa el valor absoluto de la carga del electrón ($e = 1.6\cdot10^{-19}$ C), m_e es la masa del electrón ($m_e = 9.11\cdot10^{-31}$ kg), $\mathcal{E}_0$ es el campo aplicado y τ es el llamado **tiempo medio entre colisiones** o también **tiempo de relajación**.

A menudo, la Expresión (17.6) se reescribe como:

$$v_d = \mu_e\mathcal{E}_0 \qquad (17.7)$$

que enfatiza el hecho de que la velocidad de deriva es directamente proporcional a la magnitud del campo que produce el arrastre, siendo la constante de proporcionalidad, μ_e, la denominada **movilidad del electrón**[8]. Comparando con la Expresión (17.6), la movilidad, cuyas unidades en el S.I. son $m^2/(V\cdot s)$, puede calcularse como:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e} \qquad (17.8)$$

Si suponemos que todos los electrones se mueven con una velocidad media v_d, la *densidad de corriente*, $\mathcal{J}$, puede calcularse, de acuerdo con la Nota 17.2, como[9]:

$$\mathcal{J} = env_d \qquad (17.9)$$

donde n es el número de electrones de valencia por unidad de volumen. Teniendo en cuenta la Expresión (17.6) y que, según la ley de Ohm, $\mathcal{J} = \sigma\mathcal{E}_0$, se llega a que:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \qquad (17.10)$$

que puede reescribirse, en términos de la movilidad, como:

$$\sigma = en\mu_e \qquad (17.11)$$

Tanto la Expresión (17.10) como la (17.11) constituyen un importante resultado, pues son ecuaciones que conectan una propiedad medible macroscópicamente, σ, con propiedades microscópicas del electrón, que no son accesibles directamente. Esta fue una de las principales razones por las que el modelo de Drude fue muy bien acogido.

Para completar su modelo, Drude necesitaba encontrar un modo de calcular el valor de τ. Para ello, propuso que:

$$\tau = \ell/v_T \qquad (17.12)$$

donde ℓ era el denominado **recorrido libre medio**, que representa la distancia media que son capaces de recorrer los electrones antes de sufrir una nueva colisión (y que Drude esperaba que fuese igual a unos pocos espaciados interatómicos), y v_T, la denominada **velocidad térmica media** de los electrones.

Este último concepto merece una aclaración. Incluso en ausencia de campo eléctrico, aunque la velocidad media de cualquier electrón, $\overline{v}$, sea cero (debido a que la suma de muchos vectores orientados según direcciones completamente aleatorias tiende a cero[10]), es obvio que el electrón está dotado de velocidad, pues no cesa en su continuo movimiento. De este modo, la velocidad media se revela como una magnitud no adecuada para describir la agitación térmica del electrón. Para salvar este inconveniente, se introduce la denominada **velocidad térmica media**, v_T, también llamada **velocidad cuadrática media radicada**[11]. Esta velocidad se define como la raíz cuadrada del valor medio (promedio temporal) de los cuadrados de las velocidades que un electrón adquiere en cierto lapso de tiempo, esto es, $v_T = \sqrt{\overline{v^2}}$. (Fíjese en que la raya de valor medio esconde una suma, por lo que el cuadrado no puede cancelarse con la raíz cuadrada). La ventaja de esta definición es que, aun cuando $\overline{v}$ sea nula, $\overline{v^2}$ no lo es y, por tanto, tampoco v_T[12]. De este modo, podemos decir

[8] Esta definición de *movilidad* es la más extendida. No obstante, hubiese sido preferible haberla definido como la constante de proporcionalidad entre la velocidad de deriva y la fuerza, y no el campo eléctrico. De este modo, las movilidades tendrían las mismas unidades fuera cual fuera la naturaleza del campo de arrastre (eléctrico, magnético, etc.).

[9] Si no quiere revisar la Nota 17.2, puede comprobar, al menos, que la expresión es dimensionalmente correcta: $\frac{A}{m^2} = \frac{C}{elect.}\cdot\frac{elect.}{m^3}\cdot\frac{m}{s} = \frac{C}{s\cdot m^2} = \frac{A}{m^2}$.

[10] Piense que, dado que todos los electrones del gas están en equilibrio térmico, efectuar promedios temporales de una cierta magnitud para un único electrón es equivalente a promediar el valor que esa misma magnitud tiene para todos los electrones en un único instante de tiempo.

[11] En español, muy a menudo, esta expresión se simplifica a *velocidad cuadrática media*, lo que no es del todo correcto, puesto que el valor cuadrático medio de la velocidad es $\overline{v^2}$ y no $\sqrt{\overline{v^2}}$, que es al que queremos referirnos. En inglés, la expresión habitual no deja lugar a dudas: *root mean square*, que se abrevia comúnmente con las siglas RMS.

[12] El valor de la velocidad media resulta ser cero porque las velocidades que apuntan en un sentido y las que apuntan en sentido opuesto se contrarrestan exactamente. Esto no ocurre al efectuar la media de los cuadrados de las velocidades, porque los sentidos (signos) ya no cuentan.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo
Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

que los electrones se mueven erráticamente con velocidad térmica v_T. Si la temperatura del sistema no cambia, la aplicación de un campo eléctrico no afectará sensiblemente al valor de v_T, aunque sí alterará la distribución de velocidades. Para un determinado electrón, en ausencia de campo eléctrico aplicado, $\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z = 0$, en cambio, si se aplica un campo eléctrico en la dirección x, entonces, $\overline{v}_y$ y $\overline{v}_z$ seguirán siendo cero, pero no la $\overline{v}_x$, que será ahora igual a v_d. (Hay que poner especial cuidado en no confundir $\overline{v}$ con v_T; por definición, $\overline{v} = \sqrt{\overline{v}_x^2 + \overline{v}_y^2 + \overline{v}_z^2}$, mientras que $v_T = \sqrt{\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}}$, por lo que no son equivalentes).

Para Drude, fue sencillo encontrar una expresión que permitiese calcular el valor de v_T; solo tuvo que asimilar el gas de electrones a un gas ideal clásico. Entonces, la energía cinética media de un electrón $(=\frac{1}{2}m_e v_T^2)$ debía de ser dependiente de la temperatura y, según la teoría cinética de los gases, calcularse como $\frac{3}{2}k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann. Igualando ambas expresiones, resulta que:

$$v_T = \sqrt{3k_B T/m_e} \qquad (17.13)$$

lo que arroja un valor de unos 10^5 m/s a temperatura ambiente. (Quizá esté pensando que no había muchas razones para suponer que los electrones —partículas cargadas— habían de comportarse como un gas ideal, constituido por átomos o moléculas neutras. Pero la distancia entre electrones resulta tan grande que su interacción eléctrica es muy débil y, además, la teoría cinética del gas ideal había dado excelentes resultados).

Desafortunadamente, partiendo de los valores experimentales de las conductividades eléctricas, los valores teóricos que se obtenían para los recorridos libres medios —considerando conjuntamente las Expresiones (17.10), (17.12) y (17.13)— resultaban ser sorprendentemente altos (demasiados espaciados interatómicos). La solución a este molesto asunto requeriría, como veremos en el apartado siguiente, tener en cuenta el comportamiento cuántico de los electrones en el interior de los conductores, porque *la expresión de Drude es esencialmente correcta*.

Pero antes, analizaremos otro de los grandes logros del modelo de Drude: la explicación cuantitativa del *efecto Joule*. En efecto, asumiendo que los electrones son arrastrados por el campo eléctrico con velocidad constante, v_d, es posible realizar una estimación de la potencia disipada por la fuerza de frenado que suponen los continuos choques de los electrones con los iones del cristal. La potencia disipada por cada electrón puede calcularse como el producto del módulo de la fuerza ejercida por el campo aplicado sobre un electrón y la velocidad v_d, esto es, $(e\mathcal{E}_0)v_d$. Si el metal contiene n electrones libres por unidad de volumen, entonces, la potencia disipada por unidad de volumen, P_V, por todos los electrones de conducción se calculará como:

$$P_V = n\left[(e\mathcal{E}_0)\left(\frac{e\mathcal{E}_0\tau}{m_e}\right)\right] = \frac{ne^2\tau}{m_e}\mathcal{E}_0^2 = \sigma\mathcal{E}_0^2 \qquad (17.14)$$

que es una forma de expresar la conocidísima *ley de Joule*. (Como se demostró en el Ejercicio resuelto 17.1, es fácil llegar a la expresión anterior, partiendo de la expresión más familiar de $P = I^2R$).

Ejercicio resuelto 17.3

Por un alambre de cobre de 2 mm de diámetro, circula una intensidad de corriente de 1.5 A. Determine cuál será la velocidad de arrastre de los electrones libres.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol y δ (Cu) = 8.92 g/cm³.

Para finalizar, digamos que cuando Drude propuso su modelo ya existían evidencias de que la conducción en los metales era debida a partículas cargadas negativamente. Una de dichas evidencias la constituía el denominado **efecto Hall**, descubierto por E. H. Hall en 1879, veintiún años antes de que Drude propusiera su modelo.

En esencia, dicho efecto consiste en lo siguiente: cuando un material conductor (metálico o no) por el que circula una intensidad de corriente I se sitúa en el seno de un campo magnético[13], $\mathcal{B}_0$, cuya dirección es perpendicular a la de dicha corriente, se genera una diferencia de potencial (denominada **tensión de Hall**) transversal tanto a la dirección de la corriente como a la del campo (Figura 17.9a).

Con las ideas del modelo de Drude, resulta bastante sencillo entender cómo surge dicha tensión: en esencia, la aplicación de un campo magnético provoca una fuerza sobre los electrones, la *fuerza de Lorentz*[14], dirigida en la dirección Y, que los obliga a desviarse haciendo que su trayectoria se curve hacia una de las caras laterales (Figura 17.9b). De este modo, esa cara lateral quedará cargada negativamente, mientras que la opuesta quedará con un déficit de carga negativa, esto es, quedará cargada positivamente. Esta segregación de cargas producirá una diferencia de potencial (la *tensión de Hall*, V_H), que puede calcularse (Nota 17.3) como:

$$V_H = \frac{I\mathcal{B}_0}{qnd} \qquad (17.15)$$

siendo q la carga de los portadores de corriente, n, la concentración de estos portadores, y d, la distancia entre las ca-

[13] Los aspectos relacionados con las propiedades magnéticas de los materiales se estudiarán en el Capítulo 20.

[14] Toda carga q que se mueve con velocidad $\vec{v}$ en el seno de un campo magnético $\vec{\mathcal{B}}_0$ experimenta una fuerza, $\vec{F}$, (la llamada *fuerza de Lorentz*) que vectorialmente se calcula como $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}_0$, y cuyo módulo habrá de valer $F = qv\mathcal{B}_0$ sen θ, siendo θ el ángulo que forman $\vec{v}$ y $\vec{\mathcal{B}}_0$.

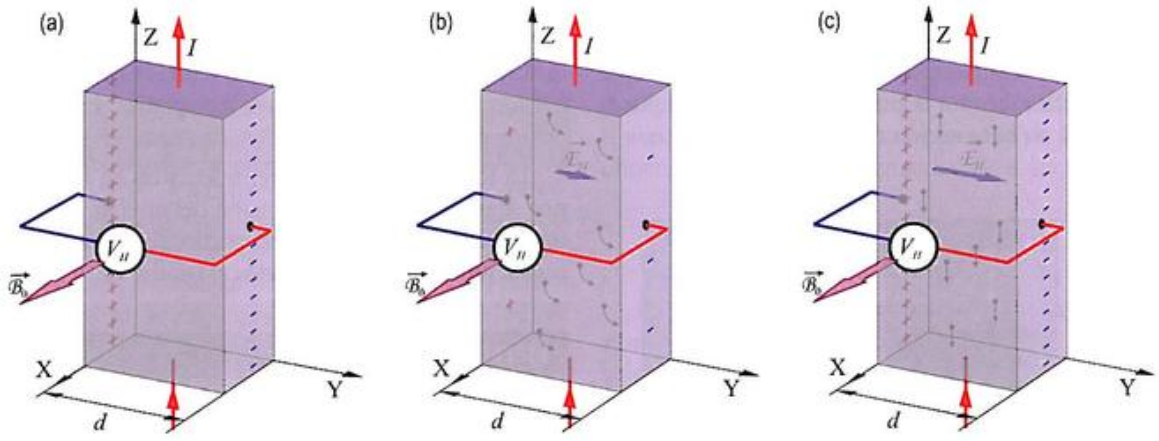


Figura 17.9. (a) Montaje experimental para medir el *efecto Hall*. Cuando un bloque de un material conductor atravesado por una corriente de intensidad I es expuesto a un campo magnético con dirección X, se origina una diferencia de potencial, V_H, entre dos de sus caras transversales. (b) Inicialmente, los electrones se desvían hacia la cara derecha del material como consecuencia de la fuerza de Lorentz. (c) La acumulación de cargas contrarresta el efecto del campo magnético.

ras consideradas. El valor de V_H no crece indefinidamente, sino que se estabiliza en el valor capaz de inducir un campo eléctrico transversal ($\mathcal{E}_H$) de intensidad tal que la fuerza que sienten los electrones por su causa compensa exactamente a la fuerza de Lorentz, de modo que estos ya no sufren desviación alguna (Figura 17.9c).

Obsérvese que V_H depende del signo de q. Por tanto, en los metales, cabría esperar que la V_H medida fuera negativa. Esto es consistente con el hecho de que son los electrones las cargas que participan en la corriente eléctrica ($q = -e$). Así sucede con la mayoría de los materiales metálicos, pero no con todos. En ciertos metales, como el cinc y el cadmio, entre otros, V_H resulta ser positiva. Matemáticamente, de acuerdo con la Expresión (17.15), esto exige que las partículas de corriente no sean negativas, sino positivas. Esto desconcertó mucho a los primeros investigadores que se enfrentaron a estos resultados, pero, como veremos en el capítulo siguiente, la existencia de portadores de corriente positivos es habitual en los semiconductores (los llamados *huecos*), y es una consecuencia ineludible de la teoría de bandas. Podemos decir que estos metales tienen una conductividad en el rango típico de los conductores, pero sus mecanismos de conducción guardan similitud con los de los semiconductores y, como estos, suelen tener fuerte solapamiento de bandas.

17.5.2. Conducción según el modelo de bandas

La explicación de la conducción desde el modelo de bandas es más sutil y se presta a malas interpretaciones. Empecemos recordando que una banda es una sucesión de niveles muy próximos entre sí, por lo que puede decirse que forman un continuo, una *banda*. Además, en virtud del principio de exclusión, cada uno de esos niveles puede albergar como máximo dos electrones y estos deben tener espines opuestos. Por consiguiente, para que un electrón situado en la BV de un metal pueda cambiar de nivel de energía, no solo debe aumentar o disminuir su energía (cinética), sino que también deben existir niveles incompletos o vacíos que puedan actuar como receptores. Tal como se ilustra en la Figura 17.10, estos requerimientos solo se ven satisfechos para los electro-

Ejercicio resuelto 17.4

Se dispone de una cinta metálica de anchura 2 cm y espesor 0.1 cm por la que circula una corriente eléctrica de intensidad I = 20 A. Cuando la cinta se sitúa en el seno de un campo magnético uniforme de intensidad $\mathcal{B}_0$ = 2.5 T (teslas) y perpendicular a la cinta, la tensión de Hall medida es de -3.7 μV. Calcule:

a) La velocidad media de arrastre de los electrones.

b) La concentración de electrones del metal.

c) La valencia del metal sabiendo que su concentración atómica es de $8.46 \cdot 10^{28}$ átomos·m^{-3}.

Dato: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

nes de la BV situados en las proximidades del nivel de Fermi, E_F. La distancia entre niveles de energía es tan pequeña que, para promocionar estos electrones a niveles inmediatamente superiores, es suficiente con la energía proporcionada por la agitación térmica o por la acción de un campo eléctrico.

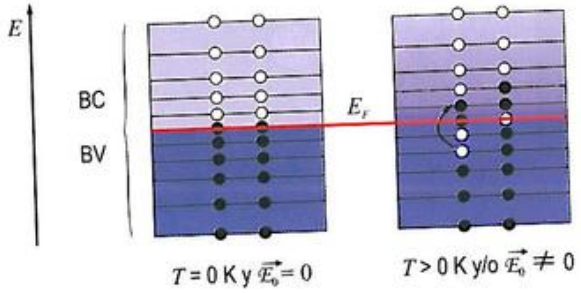


Figura 17.10. Detalle de la estructura de la BV (también la BC) de un conductor a la temperatura de 0 K y a temperaturas ordinarias. La aparentemente irregular separación entre niveles representada en dicha figura no es caprichosa. Vea la Nota 17.4, Apartado A, para ampliar información.

Afortunadamente, es posible conocer la probabilidad de que cierto estado de energía esté ocupado o no a una cierta temperatura. La expresión que permite calcular esta probabilidad fue propuesta por los investigadores Fermi y Dirac en 1926. De acuerdo con ellos, la probabilidad de que un estado con energía E esté ocupado a la temperatura T viene dada por la expresión:

$$f(E) = \left[\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1\right]^{-1} \qquad (17.16)$$

que es conocida por **función de ocupación** o **función de distribución de Fermi-Dirac**. Aunque no demostremos aquí esta expresión, resulta pertinente advertir que la curva que describe (una transición de 1 a 0 centrada en E_F) depende fuertemente de la temperatura. Tal como se muestra en la Figura 17.11, a la temperatura de 0 K, la transición es un escalón completamente abrupto, mientras que a temperaturas cada vez mayores, el escalón va haciéndose cada vez más gradual hasta convertirse en una rampa suave (Nota 17.4, Apartado B).

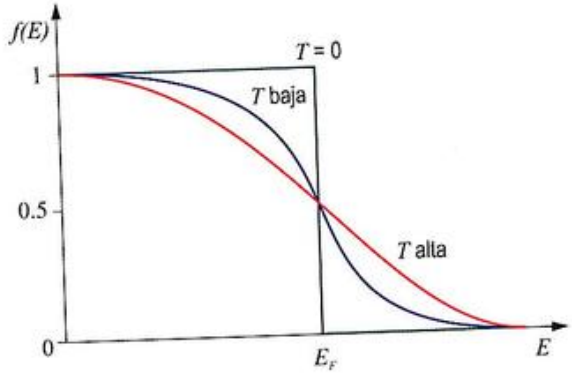


Figura 17.11. Representación de la función de distribución de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas.

La forma de las curvas representadas en la Figura 17.11 nos sugiere una nueva definición del *nivel de Fermi*, que nos resultará útil en el próximo capítulo, como *la energía para la cual la probabilidad de ocupación es igual a ½*.

Ejercicio resuelto 17.5

Demuestre, a partir de la *función de distribución de Fermi-Dirac*, que la energía de Fermi puede definirse como la energía para la cual la probabilidad de ocupación es ½, independientemente del valor de la temperatura.

Como se demuestra en la Nota 17.4, Apartado C, el nivel de Fermi, E_F, que aparece en la Expresión (17.16) puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$E_F = \frac{h^2}{8m_e}\left(\frac{3n}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (17.17)$$

siendo h la denominada *constante de Planck* ($h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J·s $= 4.136 \cdot 10^{-15}$ eV·s), m_e la masa del electrón, y n la concentración de electrones de valencia. (Sustituyendo valores en la Expresión (17.17), $E_F \approx 5.831 \cdot 10^{-38} \cdot n^{\frac{2}{3}}$ J $= 3.644 \cdot 10^{-19} \cdot n^{\frac{2}{3}}$ eV) En la mayoría de las situaciones habituales, puede considerarse que E_F no varía con la temperatura. La Tabla 17.1 muestra el valor de la energía de Fermi de algunos elementos metálicos.

La función de Fermi-Dirac dada en la Expresión (17.16) constituye la representación matemática de lo que se había afirmado anteriormente: solo los electrones con energías próximas a E_F pueden cambiar de nivel, ganando o perdiendo energía, porque solo ellos tienen a su alcance estados vacíos (el principio de exclusión veta esa posibilidad a los electrones que solo tienen en su entorno estados completamente llenos).

Así pues, la fracción de electrones excitados por efecto de la temperatura será pequeña: a temperatura ambiente, solo un 1% aproximadamente de los electrones de valencia serán excitados térmicamente. Si la excitación es debida a un campo eléctrico, entonces, el porcentaje de electrones implicados dependerá de la magnitud del campo, pero también será un número pequeño (en la Nota 17.4, Apartados D y E, encontrará cómo hacer estas estimaciones). Aunque los electrones excitados por la acción de la temperatura o de un campo eléctrico constituyan solo una pequeñísima fracción, en términos absolutos su número resulta enorme, porque el

Tabla 17.1. Concentración atómica, valencia y energía de Fermi, calculada según la Expresión (17.17), de algunos elementos metálicos.

Elemento	Concentración atómica (átomos/m³)	Valencia	E_F (eV)
Ag	$5.83 \cdot 10^{28}$	1	5.48
Al	$6.01 \cdot 10^{28}$	3	11.63
Au	$5.88 \cdot 10^{28}$	1	5.51
Ba	$1.59 \cdot 10^{28}$	2	3.65
Be	$1.21 \cdot 10^{29}$	2	14.14
Ca	$2.30 \cdot 10^{28}$	2	4.68
Cd	$4.63 \cdot 10^{28}$	2	7.46
Cs	$9.03 \cdot 10^{27}$	1	1.58
Cu	$8.42 \cdot 10^{28}$	1	7.00
Ga	$5.05 \cdot 10^{28}$	3	10.35
In	$3.82 \cdot 10^{28}$	3	8.60
K	$1.40 \cdot 10^{28}$	1	2.12
Li	$4.66 \cdot 10^{28}$	1	4.72
Mg	$4.33 \cdot 10^{28}$	2	7.13
Na	$2.64 \cdot 10^{28}$	1	3.23
Pb	$3.26 \cdot 10^{28}$	4	9.37
Rb	$1.14 \cdot 10^{28}$	1	1.85
Sn (blanco)	$3.61 \cdot 10^{28}$	4	10.03
Sr	$1.78 \cdot 10^{28}$	2	3.95
Zn	$6.54 \cdot 10^{28}$	2	9.39

número de electrones de valencia por unidad de volumen es inmenso.

Más importante aún es el hecho de que solo los electrones situados en niveles próximos al nivel de Fermi y excitados eléctricamente son los que participan en la conducción eléctrica. Esto puede parecer sorprendente, pero es una consecuencia obligada del principio de exclusión[15]. Los electrones a los que se hace referencia tendrán una energía cinética media igual a E_F pues, aunque puedan adquirir energías superiores, acabarán perdiéndola por dispersión (colisiones), de modo que el valor medio seguirá siendo E_F. De este modo, puede decirse que la velocidad térmica media de estos electrones será igual a la llamada **velocidad de Fermi**, v_F, que se obtiene despejando de la igualdad $E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$, esto es:

$$v_F = \sqrt{2E_F / m_e} \qquad (17.18)$$

A diferencia de la v_T definida en la Expresión (17.13), v_F no depende de la temperatura. Sucede, además, que los valores de v_F calculados por medio de la Expresión (17.18) resultan superiores a los de v_T; a temperatura ambiente, v_F resulta ser de unos 10^6 m/s (unas 10 veces superior a v_T). Es evidente, pues, que, aunque podamos seguir llamando *gas* al conjunto de electrones de valencia de un metal, su comportamiento dista mucho del de los gases habituales; por ello, a menudo, es denominado *gas electrónico degenerado*.

Es posible derivar bajo estos supuestos una nueva expresión para la conductividad eléctrica. De nuevo, la aplicación de un campo no alterará demasiado la velocidad térmica de los electrones de conducción, v_F, pero sí alterará drásticamente su distribución de velocidades. Si, en ausencia de campo eléctrico, los electrones de conducción satisfacían que $\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z = 0$, tras la aplicación de un campo en la dirección x, entonces, $\overline{v}_y = \overline{v}_z = 0$, pero $\overline{v}_x \neq 0$. De este modo, considerando la expresión de la densidad de corriente (Nota 17.2), podríamos escribir que:

$$J = e n_c \overline{v}_x \qquad (17.19)$$

donde n_c es la concentración de electrones que realmente participan en la conducción.

Podemos estimar el valor de $\overline{v}_x$ asumiendo que todos los electrones excitados por el campo tienen dicha componente en la dirección de la fuerza eléctrica, lo que es equivalente a estimar $\overline{v}_x$ como v_F. De este modo, la Expresión (17.19) puede reescribirse como:

$$J = e n_c v_F \qquad (17.20)$$

Por otro lado, como se demuestra en el Apartado E de la Nota 17.4, el número de electrones de conducción puede estimarse como:

$$N_C = \frac{e \mathcal{E}_0 \ell_x}{2E_F} N \qquad (17.21)$$

siendo N el número de electrones de valencia, $\mathcal{E}_0$ el campo eléctrico aplicado, ℓ_x la proyección en la dirección del campo del recorrido libre medio de los electrones, y E_F la energía de Fermi del conductor. (Para hallar esta expresión, se ha de

[15] Este hecho tiene naturaleza exclusivamente cuántica, pero quizá le ayude a aceptarlo pensar que los electrones del gas están ocupados en dos tareas incompatibles: *participar en la conducción* y *mantener la cohesión del cristal*. Los electrones del gas menos energéticos se encargan de mantener la estructura, interponiéndose entre iones del mismo signo que, de otro modo, se repelerían, por lo que no son auténticamente libres y no pueden participar en la conducción eléctrica. Solo los electrones más energéticos, con energías próximas a E_F, están verdaderamente liberados y pueden participar en la conducción. Naturalmente, deben ser muchos más los electrones implicados en las tareas de cohesión que en las de conducción.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

suponer que solo los electrones con energías próximas a E_F pueden participar en la conducción).

Dividiendo la Expresión (17.21) por V, el volumen del sistema, y teniendo en cuenta que $\ell_x = \tau v_F$ y que $E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2$, se obtiene la relación:

$$n_c = \frac{e\mathcal{E}_0 \tau}{m_e v_F} n = \frac{v_d}{v_F} n \qquad (17.22)$$

donde n es la concentración de electrones de valencia y, para la segunda igualdad, se ha hecho uso de la Expresión (17.6).

Así pues, llevando ahora la Expresión (17.22) a la (17.20), se llega a que:

$$\mathcal{J} = e \cdot \frac{e\mathcal{E}_0 \tau}{m_e v_F} n \cdot v_F = \frac{ne^2 \tau}{m_e} \mathcal{E}_0 \qquad (17.23)$$

y, comparando con la ley de Ohm, $\mathcal{J} = \sigma \mathcal{E}_0$, se concluye que:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m_e} \qquad (17.24)$$

una expresión que coincide formalmente con la expresión de Drude (17.10), aunque la física subyacente que ha permitido derivarla no podría ser más distinta[16].

Una diferencia importante con el modelo de Drude es que el *tiempo medio entre colisiones*, τ, que aparece en la Expresión (17.24), se calcula ahora como:

$$\tau = \ell / v_F \qquad (17.25)$$

Así pues, desde el punto de vista cuántico, hemos de entender que la corriente eléctrica es debida solo a una pequeña fracción del número total de electrones de valencia (fracción que aumenta linealmente con el campo eléctrico aplicado), compuesta por aquellos electrones situados en niveles de energía próximos a E_F, cada uno de ellos moviéndose con una velocidad del orden de la velocidad de Fermi.

No obstante, dado que la expresión obtenida coincide con la de Drude, se brinda una segunda posible interpretación de la conducción según el modelo de bandas: todos los electrones de valencia (por tanto, un número constante) participan en la conducción, cada uno moviéndose en la dirección del campo con una velocidad promedio, v_d, que aumenta linealmente con la intensidad del campo eléctrico aplicado. Ambas maneras de entender la conducción son, en muchos casos, equivalentes. La segunda quizá nos resulte más familiar, porque el modelo de Drude nos ha habituado a ella (es la que se empleará en los capítulos siguientes). La primera, en cambio, es útil cuando los efectos de la estructura de bandas son importantes, y tiene como principal virtud el enfatizar una característica común de muchas de las propiedades electrónicas de los materiales: solo los electrones con energías cercanas al nivel de Fermi determinan el comportamiento físico del material; los electrones con energías muy por debajo del nivel de Fermi generalmente son irrelevantes. No obstante, sea cual sea la interpretación elegida, en el modelo de bandas, el tiempo entre colisiones ha de calcularse por medio de la Expresión (17.25), es decir, considerando únicamente la velocidad térmica media de los electrones más energéticos (v_F).

Las aportaciones del modelo de bandas no terminan aquí. Cabe introducir una última consideración relacionada con el carácter ondulatorio que la física cuántica le atribuye a los electrones y al hecho de que, aunque, en primera aproximación, estos puedan ser considerados libres, realmente no lo son, pues interaccionan con la red periódica de los iones del cristal. El resultado de esta interacción puede resolverse ingeniosamente asignando a los electrones una masa diferente a la que tendrían si fueran verdaderamente libres, la denominada **masa efectiva**, m_e^* (Nota 17.6). Afortunadamente, como demuestra la Tabla 17.2, la masa efectiva del electrón en muchos metales suele ser muy próxima a m_e, por lo que, a menudo, la corrección puede ser ignorada. Para algunos metales de transición, sin embargo, los valores pueden llegar a ser extraordinariamente altos.

La inclusión en el modelo de la masa efectiva es sencilla: basta con reemplazar m_e por m_e^* en todas aquellas expresiones donde aparezca.

A modo de resumen, en la Tabla 17.3 se muestran las ecuaciones aplicables en el modelo de Drude y en el modelo de bandas, en sus dos posibles interpretaciones.

[16] De acuerdo con este resultado es tentador, pero incorrecto, pensar que la n que aparece en la Expresión (17.24) debe sustituirse por el número real de electrones que participan en la conducción. Como puede comprobarse en la deducción seguida, la Expresión (17.24) resulta de tener en cuenta precisamente que solo los electrones con energías próximas a E_F participan en la conducción. Cambiar n por n_c en la Expresión (17.24) sería como tener en cuenta dos veces el mismo hecho.

Tabla 17.2. Relación entre la masa efectiva y la masa real del electrón de algunos metales.

Metal	Al	Ag	Au	Bi	Cs	Cu	K	Li	Na	Ni	Pt	Rb	Zn
m_e^*/m_e	1.48	0.99	1.1	0.047	0.83	1.01	0.94	1.28	1.2	28	13	0.87	0.85

© Edicenor Barcelona

Tabla 17.3. Expresiones de los modelos de Drude y de bandas para el cálculo de la conductividad eléctrica.

Modelo de Drude	Modelo de bandas (interpretación A)	Modelo de bandas (interpretación B)
$\mathcal{J} = env_d$	$\mathcal{J} = en_c v_F$	$\mathcal{J} = env_d$
$v_d = \mu_e \mathcal{E}_0$	$n_c = \frac{e\mathcal{E}_0 \tau}{m_e^* v_F} n$	$v_d = \mu_e \mathcal{E}_0$
$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e}$		$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e^*}$
$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}$	$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*}$	$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e^*}$
$\tau = \ell / v_T$	$\tau = \ell / v_F$	$\tau = \ell / v_F$
$v_T = \sqrt{3k_B T / m_e}$	$v_F = \sqrt{2E_F / m_e^*}$	$v_F = \sqrt{2E_F / m_e^*}$

Ejercicio resuelto 17.6

Calcule el recorrido libre medio, ℓ, y la velocidad de los portadores de corriente a temperatura ambiente (300 K) para una muestra de cobre expuesta a un campo eléctrico de 10^4 V/m, sabiendo que su resistividad a esta temperatura es de $2 \cdot 10^{-8}\,\Omega\cdot$m y que la distancia interatómica es de 0.25 nm. Efectúe el cálculo según el modelo clásico de Drude y el modelo cuántico de bandas.

Datos: $n = 8.46 \cdot 10^{28}$ electrones/m^3, $E_F = 1.12 \cdot 10^{-18}$ J, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg y $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

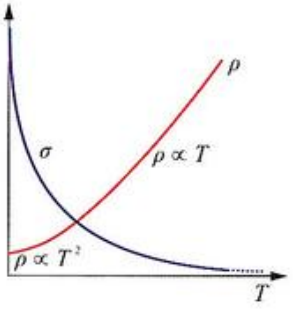


Figura 17.12. Variación de la conductividad y de la resistividad con la temperatura para un material metálico. Se constata que, para muy bajas temperaturas, $\rho \propto T^2$, mientras que, para temperaturas próximas a la ambiente, $\rho \propto T$.

17.5.3. La controvertida dependencia térmica

Es un hecho contrastado experimentalmente que, para un amplio rango de temperaturas, la resistividad eléctrica de los metales aumenta linealmente con la temperatura, de modo que $\alpha \propto T^{-1}$ (Figura 17.12). Durante algún tiempo, la dependencia térmica de σ representó un escollo difícil de justificar teóricamente. Veamos por qué.

Considerando las Expresiones (17.10) y (17.12), la ecuación de Drude para la conductividad eléctrica puede reescribirse como:

$$\sigma = \frac{ne^2\ell}{m_e v_T} \qquad (17.26)$$

siendo v_T la *velocidad térmica media* de los electrones, y ℓ su *recorrido libre medio*. Considerando la Expresión (17.26), el problema de la dependencia térmica de σ se traslada a encontrar las dependencias térmicas de la velocidad térmica de los electrones y del recorrido libre medio, pues el resto de las magnitudes implicadas no dependen de la temperatura.

Por un lado, de acuerdo con la Expresión (17.13), la velocidad térmica dependerá de la temperatura como $v_T \propto T^{\frac{1}{2}}$. Por otro lado, es lógico pensar que el recorrido libre medio, ℓ, deba de ser inversamente proporcional a la concentración de iones (n_i) y a la sección transversal de estos, A (cuanto más grandes, mejor «blanco»), esto es, $\ell \propto 1/(n_i A)$. En cualquier caso, como ninguna de las magnitudes implicadas (n_i y A) depende de la temperatura, se pensó que ℓ debía de ser

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

independiente de T. En conclusión, como $v_T \propto T^{\frac{1}{2}}$ y ℓ no dependía de T, de acuerdo con la Expresión (17.26), $\sigma \propto T^{\frac{1}{2}}$, en flagrante contradicción con lo indicado por la experiencia ($\sigma \propto T^{-1}$).

¿Qué estaba mal? Consideramos ahora el modelo cuántico. Incorporando el concepto de masa efectiva a la Expresión (17.24) y sustituyendo el valor de τ dado por la Expresión (17.25), obtenemos:

$$\sigma = \frac{ne^2\ell}{m_e^* v_F} \qquad (17.27)$$

Dado que $v_F = \sqrt{2E_F/m_e^*}$ y que E_F no varía con la temperatura, tampoco lo hará v_F. Si, como se supuso anteriormente, tampoco ℓ depende de la temperatura, se llega nuevamente a una contradicción con la experiencia pues σ debería de ser independiente de la temperatura. ¿Qué más se ha escapado?

La fuerte confianza en el modelo de bandas hizo pensar a los investigadores que eran las hipótesis de partida en el modelo de Drude las que debían ser revisadas. En especial, la que conducía a la invariancia de ℓ con la temperatura: ¿Y si lo que verdaderamente perturbaba el viaje de los electrones no eran los iones en sí mismos, sino su vibración? Resulta obvio que un objeto que vibra presenta una sección aparente mayor, por lo que constituye un mejor «blanco», Figura 17.13. La sección aparente del «blanco», A, es proporcional al cuadrado de la amplitud de vibración y esta, a su vez, es proporcional a la energía media de cada ion vibratorio[17]. Como esta energía aumenta linealmente con la temperatura, se tendrá entonces que $A \propto amplitud^2 \propto Energía \propto T$ y, como, por otro lado, $\ell \propto 1/A$, entonces, $\ell \propto T^{-1}$. Llevando este resultado a la Expresión (17.27), se obtiene finalmente el resultado deseado: $\sigma \propto T^{-1}$.

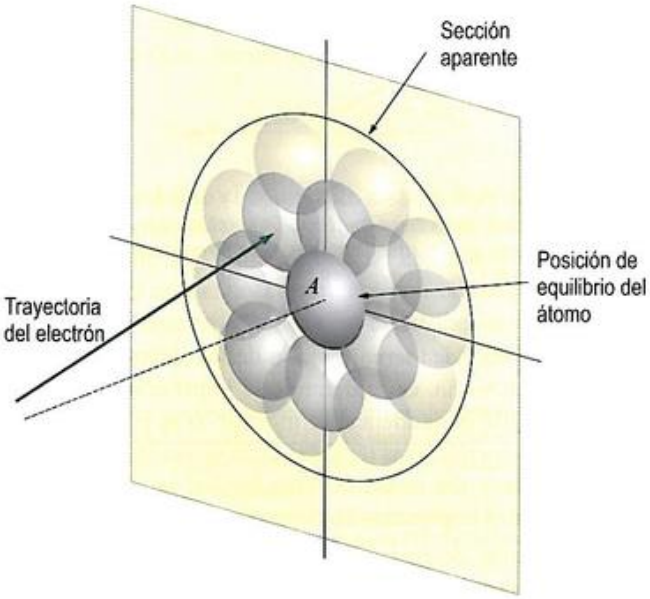


Figura 17.13. Un átomo que no vibra representa un *blanco* que viene determinado por su sección transversal, A. La probabilidad de que un electrón colisione con él será directamente proporcional al número de átomos y a su sección. Si el átomo está vibrando en las tres direcciones del espacio, constituye un blanco mayor, cuya sección aparente aumenta con la temperatura porque con ella aumenta la amplitud de la vibración.

(Fíjese que, en el caso del modelo de Drude original, no basta con suponer que $\ell \propto T^{-1}$; según él, $v_T \propto T^{\frac{1}{2}}$, es decir, no es constante como se requiere. Es necesario admitir dos hechos: primero, la velocidad térmica de los electrones es independiente de T y, segundo, $\ell \propto T^{-1}$).

Por último, digamos que si $\sigma \propto T^{-1}$, como experimentalmente se constata, eso quiere decir que también la movilidad debe ser inversamente proporcional a la temperatura, esto es, $\mu_e \propto T^{-1}$. (Retenga este dato para compararlo en el capítulo siguiente con las movilidades de los semiconductores).

17.5.4. Contribuciones a la resistividad

Así pues, la conclusión a extraer es que los electrones, en su viaje a través de la red, no chocarían con los iones si estos estuvieran completamente quietos (esto es una consecuencia del comportamiento ondulatorio de los electrones; en el modelo de Drude original, sería sencillamente imposible). Lo que verdaderamente representa un obstáculo insalvable para los electrones viajeros es el *movimiento vibratorio de los iones*, que continuamente los descoloca, y —añadimos ahora— cualquier otra irregularidad presente en el cristal, como impurezas formando una solución sólida con el elemento anfitrión, vacantes, dislocaciones, límites de granos, etc., como se esboza en la Figura 17.14.

El que los defectos representen un freno para el movimiento de los electrones es una idea bastante sencilla de aceptar. No lo es tanto, sin embargo, el que los electrones puedan atravesar toda la red sin ser perturbados por los iones, cargados positivamente. Sin embargo, los cálculos cuánticos son concluyentes. La idea resulta más fácil de aceptar si se piensa que, desde el punto de vista cuántico, el electrón no es una partícula puntual, sino una onda, algo extenso por tanto, por lo que sentirá en menor medida los «baches» del camino, sobre todo, si estos están periódicamente espaciados, como sucedería en un cristal absolutamente perfecto con sus átomos completamente estáticos. El símil de la Figura 17.15 puede resultar ilustrativo.

[17] La energía potencial de cualquier oscilador elástico puede calcularse como $\frac{1}{2} \times constante\ elástica \times amplitud^2$.

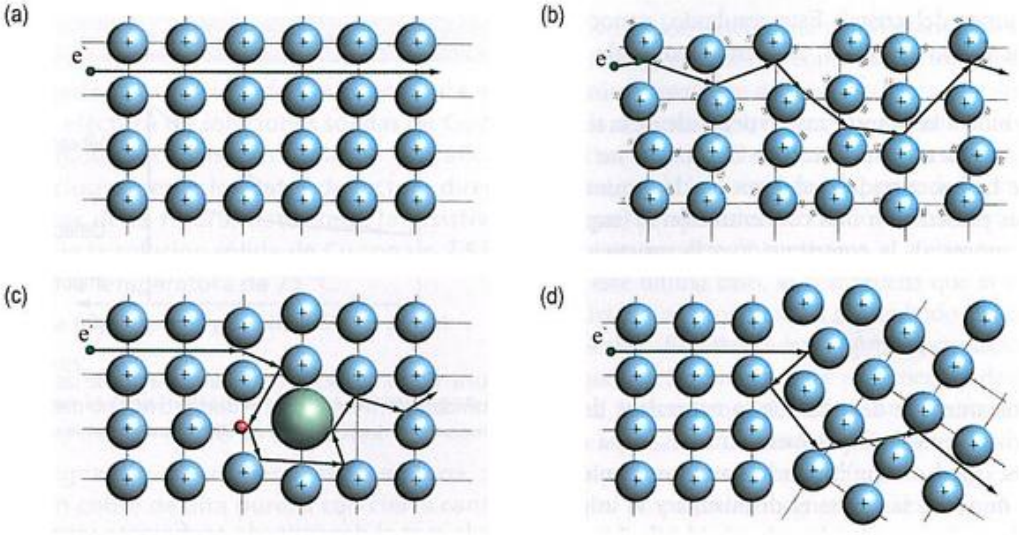


Figura 17.14. Representación esquemática del movimiento de un electrón a través de: (a) un cristal perfecto con sus átomos completamente estáticos, (b) un cristal real, cuyos átomos están en continua vibración, (c) un cristal con presencia de vacantes e impurezas y (d) un límite de grano. Cualquier irregularidad presente en el cristal altera el movimiento del electrón, lo que es percibido desde el exterior como un incremento de la resistividad del material.

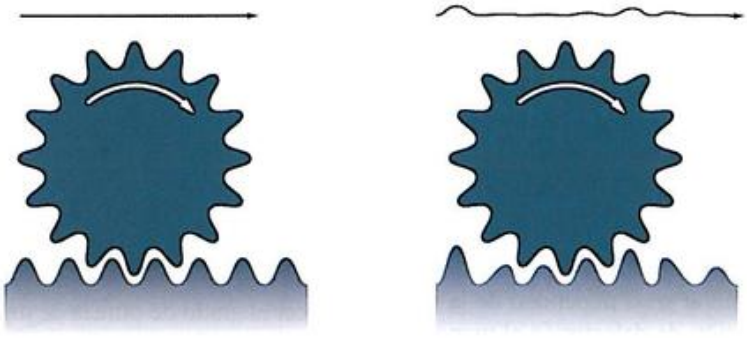


Figura 17.15. Analogía mecánica del movimiento de un electrón a través de un cristal. Si la pista dentada es perfectamente regular y periódica, el movimiento de la rueda será muy suave; en cambio, si la pista dentada tiene dientes defectuosos, mal dispuestos o de tamaño incorrecto, el movimiento de la rueda será abrupto y a trompicones.

Así pues, la presencia de defectos, incluidas las vibraciones térmicas de los átomos, acorta el tiempo entre colisiones de los electrones (o su recorrido libre medio, si se prefiere) y, por ende, incrementa la resistividad del material. (Fíjese que, según la Expresión (17.10), $\sigma \propto \tau$ y que, por lo tanto, ρ resulta ser inversamente proporcional a τ).

Esta dependencia de τ con la presencia de defectos puede llevar a una conclusión muy interesante. Cuando cierto número de sucesos concurren libre e independientemente, aquel que suceda con mayor frecuencia dominará el comportamiento global. Si se traslada esta conclusión al problema de la dispersión del electrón, entendiendo la frecuencia como la inversa del tiempo de «vuelo», podemos aventurar que el tiempo de relajación promedio de los electrones de un metal puede calcularse como:

$$\tau^{-1} = \tau_I^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_V^{-1} \qquad (17.28)$$

donde el subíndice I alude a las impurezas, D hace referencia a las vacantes, dislocaciones, etc., y V se refiere a las vibraciones térmicas de los iones del cristal. (Puesto que $\tau \propto \ell \propto \mu$, la misma idea puede expresarse como $\ell^{-1} = \ell_I^{-1} + \ell_D^{-1} + \ell_V^{-1}$ o como $\mu^{-1} = \mu_I^{-1} + \mu_D^{-1} + \mu_V^{-1}$). Y, puesto que $\rho \propto \tau^{-1}$, la anterior relación puede escribirse como:

$$\rho = \rho_I + \rho_D + \rho_V \qquad (17.29)$$

donde ρ_I es la contribución a la resistividad debida a las impurezas, ρ_D, la contribución debida a las vacantes, dislocaciones, etc., y ρ_V, la contribución debida a las vibraciones

© Ediciones Paraninfo

térmicas de los iones del cristal. Este resultado, conocido primeramente de forma empírica, se denomina **regla de Matthiessen**.

El término debido a las impurezas no depende de la temperatura, puesto que la concentración de impurezas no depende de ella. Se ha encontrado que, para un determinado tipo de impurezas presente en una concentración x_i (expresada en fracción atómica), la contribución a la resistividad viene dada por:

$$\rho_I = kx_i \tag{17.30}$$

siendo k una constante que depende de la naturaleza de la impureza y del disolvente[18]. Experimentalmente, se ha encontrado, además, que $k = a(\Delta z)^2$, siendo a una constante, y Δz, la diferencia de valencias entre el disolvente y la impureza. Este hecho a veces es referido como **regla de Linde-Norbury**. En la Tabla 17.4, se reúnen algunos valores de k para diferentes metales y distintas impurezas.

Tabla 17.4. Constante k, expresada en $\mu\Omega\cdot$m, para diferentes elementos metálicos y diferentes impurezas.

	Impureza								
Anfitrión	Cu	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Ni	Pd	Pt
Cu	-	0.2	0.6	0.7	0.2	0.3	1.2	0.9	
Ag	0.1	-	0.4	0.5	0.6	0.4		0.5	1.6
Au	0.5	0.4	-	1.3	1	0.6		0.4	1

Tanto el término ρ_D como el ρ_V sí dependen de la temperatura, pues la concentración de defectos (o al menos de algunos de ellos) y la intensidad de las vibraciones atómicas aumentan con ella. Como dijimos en el apartado anterior, para temperaturas no muy bajas, la resistividad depende casi linealmente con la temperatura absoluta, esto es:

$$\rho_D + \rho_V = \rho_T \approx aT \tag{17.31}$$

La Figura 17.16 representa la dependencia con la temperatura de las tres contribuciones mencionadas.

Desde el punto de vista ingenieril, resulta mucho más útil expresar la resistividad total referida al valor a una temperatura de referencia concreta, T_R, que suele ser 25 o 0 °C (298 o 273 K, respectivamente). Matemáticamente:

$$\rho = \rho_R(1 + \alpha\Delta T) \tag{17.32}$$

[18] Como se verá en el apartado siguiente, para que este término tenga sentido por sí mismo, se requiere que la concentración de impurezas sea muy pequeña; esto es, que $x_i \ll 1$.

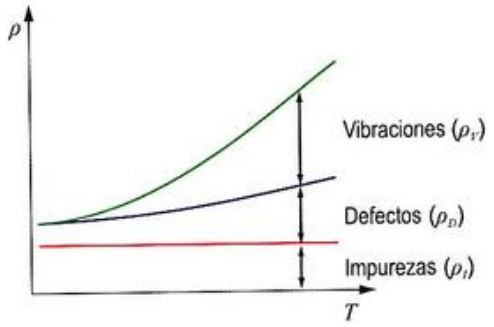


Figura 17.16. Variación con la temperatura de las contribuciones a la resistividad eléctrica de un conductor cristalino debidas a la presencia de impurezas, de defectos y de vibraciones atómicas.

donde α es el denominado **coeficiente térmico de la resistividad**, ρ_R es $\rho(T_R)$ y ΔT es la diferencia entre la temperatura de interés y T_R. Para los metales puros, α toma un valor próximo a 0.005 K^{-1}; esto significa que, para un incremento de 200 K, la resistividad aumentará al doble, lo que sugiere, a su vez, que el recorrido libre medio de los electrones se reducirá a la mitad.

Para materiales relativamente puros, a temperatura ambiente, la suma $(\rho_V + \rho_D)$ en la Expresión (17.29) es mucho mayor que el término ρ_I, por lo que este último puede ser despreciado. A bajas temperaturas, sin embargo, las vibraciones térmicas y otros defectos dependientes de la temperatura (como las vacantes) se ven mermados[19] hasta el punto de que la contribución de las impurezas, por pocas que se hallen presentes, es netamente superior. Es por ello que, para conocer el grado de pureza de un metal, se utiliza a menudo el parámetro denominado **razón de resistividad residual** (*RRR*), definido como:

$$RRR = \frac{\rho(298K)}{\rho(4.2K)} \approx \frac{\rho_V + \rho_D}{\rho_I} \tag{17.33}$$

(El valor de 4.2 K no es arbitrario, sino que corresponde a la temperatura de ebullición del helio líquido.) Fíjese que, dado que el valor de $(\rho_V + \rho_D)$ es independiente de la cantidad de impurezas, si la pureza es alta, el término ρ_I será pequeño, resultando, por tanto, un alto valor de la *RRR*. Así pues, para los metales altamente purificados, el parámetro *RRR* llega a ser bastante elevado y puede alcanzar valores de varios millares.

[19] Suele pensarse que el *cero absoluto* es la temperatura a la que se anula la energía cinética de los átomos. Sin embargo, esta noción no es rigurosamente correcta. La Física Cuántica preconiza que, incluso a dicha temperatura, los átomos poseen una energía remanente (*energía del punto cero*), que no puede serles arrebatada sin violar el *principio de incertidumbre*. La energía será mínima, pero no nula.

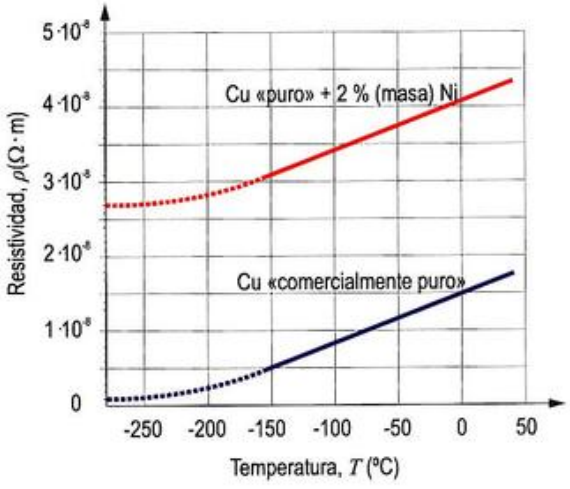
Ejercicio resuelto 17.7

Se ha investigado la influencia de la temperatura en la resistividad eléctrica de soluciones sólidas de Cu-Ni y se han obtenido las curvas mostradas en la gráfica. Utilizando exclusivamente los datos de lectura directa en las curvas de la figura, determine la resistividad eléctrica de la solución sólida de Cu con un 2.5 % (masa) de Ni a la temperatura de 75 °C.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol y M(Ni) = 58.69 g/mol.

Consideraciones:

- **Suponga que la resistividad varía linealmente con la temperatura desde -150 °C en adelante.**
- **Bajo la designación Cu «comercialmente puro», se entiende un cobre de alta pureza con cierta cantidad de impurezas residual.**
- **Bajo la designación de Cu «puro», se entiende un cobre del 100 % de pureza.**



Como puede inferirse de los razonamientos anteriormente expuestos, en los metales amorfos el desorden es tan grande que los electrones ven muy mermado su recorrido libre medio, y acortado significativamente su tiempo medio entre colisiones. Esto conduce a valores de la resistividad muy superiores a los del mismo metal en estado cristalino (típicamente, superiores en un orden de magnitud). Además, sucede que esta resistividad se resiente poco con la temperatura y, aunque, en general, aumenta con el incremento de esta, para algunos materiales sucede justo lo contrario (como es el caso de algunos vidrios metálicos).

Aunque de una índole diferente, es posible añadir una contribución adicional en el segundo miembro de la *regla de Matthiessen* dada por la Expresión (17.29) y que tendrá su traslación en la Expresión (17.28). Esta nueva contribución a la resistividad fue descubierta por William Thomson (lord Kelvin) en 1851, y es conocida como **magnetorresistividad ordinaria** o **anisótropa**[20]. En esencia, este efecto consiste en la variación de la resistividad eléctrica que experimenta un material conductor cuando se halla en el seno de un campo magnético. La variación de la resistividad depende de la dirección del campo magnético aplicado, siendo nula si corriente y campo magnético son paralelos[21], y máxima, si ambos son perpendiculares. En este último caso, se comprueba que la variación de la resistividad es proporcional al cuadrado del campo magnético aplicado. (Esta dependencia con la orientación es la razón por la que este fenómeno recibe el calificativo de *anisótropo*). En general, la magnetorresistividad es un efecto muy pequeño incluso en presencia de campos magnéticos intensos. Dado que la explicación de este comportamiento exige cierto conocimiento de las propiedades magnéticas, se retrasará su explicación al Capítulo 20, dedicado precisamente al estudio de dichas propiedades. Baste ahora decir que la magnetorresistividad es consecuencia de la alteración del tiempo medio entre colisiones de los electrones, provocado por la acción del campo magnético.

Digamos, por último, que el estudio que hemos realizado ha supuesto siempre que la corriente que circulaba por el conductor era continua (*cc*). ¿Variará el valor de la resistividad si la corriente varía en el tiempo, es decir, si se trata de una corriente alterna (*ca*)? La respuesta es afirmativa. A partir del modelo de Drude, puede demostrarse (Nota 17.7) que la resistividad eléctrica en corriente alterna de frecuencia υ, que designaremos como ρ_{ca}, está relacionada con la resistividad en corriente continua, ρ_{cc}, del siguiente modo:

$$\rho_{ca} = \rho_{cc}\left(1 + i2\pi\upsilon\tau\right) \qquad (17.34)$$

Lo verdaderamente sorprendente de esta ecuación es que se trata de una expresión compleja (i es la unidad imaginaria)[22]. El carácter complejo nos informa de que, en la expresión de Ohm, $\mathcal{J}(t) = \mathcal{E}(t)/\rho$, las evoluciones de la densidad de corriente están desfasadas (retrasadas) respecto de las del campo eléctrico. El ángulo de desfase es precisamente igual al argumento de la conductividad compleja (el inverso de la resistividad compleja) escrita en notación polar. Puede comprobarse que el desfase se calcula como:

$$\theta = \operatorname{atan}\left(2\pi\upsilon\tau\right) \qquad (17.35)$$

[20] Aunque inapropiadamente a nuestro juicio, el nombre más extendido es el de *magnetorresistencia* en lugar de *magnetorresistividad*. La misma incorrección está también en la lengua inglesa, que emplea el término *magnetoresistance* en lugar del más apropiado *magnetoresistivity*.

[21] Fíjese que, en este caso, la fuerza de Lorentz sería nula puesto que $-e\vec{v} \times \vec{\mathcal{B}}_0 = \vec{0}$, por lo que no caben esperar cambios.

[22] Dese cuenta de que la parte imaginaria tiende a anularse cuando $\upsilon\tau \ll 1$. En especial, si $\upsilon = 0$, lo que sucede cuando la corriente es continua, entonces $\rho_{ca} = \rho_{cc}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Físicamente, dicho retraso se debe a que los electrones necesitan un tiempo del orden de τ para acelerarse en respuesta a un cambio en el campo eléctrico aplicado, por lo que no podrán seguir síncronamente dichos cambios si estos son demasiado rápidos. El resultado neto es un aumento de la resistividad. No obstante, desde el punto de vista energético, este aumento de resistividad no se traduce en una mayor disipación de energía en forma de calor por efecto Joule; solo la parte real de la resistividad compleja (ρ_{cc}) contribuye a dicho efecto[23]. De este modo, la parte imaginaria solo es un reflejo de la incapacidad de los portadores de corriente de contribuir a la conducción; una cuantificación de su ineficacia, que es proporcional a la frecuencia de la corriente alterna.

La corriente eléctrica alterna tiene otro importante efecto asociado que se hace más evidente cuanto mayor es la frecuencia: la corriente no fluye por toda la sección del conductor, sino preferentemente por la periferia (Figura 17.17). El fenómeno es conocido como **efecto pelicular**[24] y supone una reducción significativa de la sección efectiva de conducción, lo que se traduce en un aumento de la resistencia eléctrica de los cables.

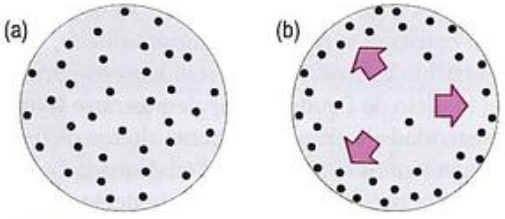


Figura 17.17. Distribución de los elementos de conducción en un conductor macizo de sección circular cuando es recorrido por: (a) una corriente continua, o alterna de muy baja frecuencia y (b) una corriente alterna.

El fenómeno descrito tiene un origen electromagnético: los rápidos cambios del campo magnético asociado a la corriente variable inducen una fuerza electromotriz que impulsa a los electrones hacia la periferia.

Si las frecuencias son altas, el fenómeno puede ser muy perjudicial, pues se traduce en una pérdida significativa de potencia. Esto puede ser crítico en líneas de transmisión que conectan dispositivos de alta frecuencia (por ejemplo, un transmisor de radio con su antena) o en bobinas y transformadores para altas frecuencias.

Una forma de mitigar este efecto es el empleo del denominado *cable de Litz*, que es un cable constituido por muchos hilos de pequeña sección, aislados unos de otros, y unidos solo en los extremos. De esta forma, se consigue un aumento de la sección de conducción efectiva. Alternativamente, también puede recubrirse el conductor que conducirá la corriente de alta frecuencia por una fina capa de plata (excelente conductor), pues toda la corriente viajará a través de ella.

17.5.5. Conductividad eléctrica de una aleación

Distinguiremos dos casos posibles: que la aleación sea un material monofásico, o que no lo sea. Lo hacemos así porque la descripción teórica de cada una de estas situaciones es completamente diferente.

Sistemas monofásicos

La Expresión (17.30) que daba cuenta de la contribución a la resistividad eléctrica debida a la presencia de impurezas solo era válida cuando la fracción de impurezas era muy pequeña, esto es, cuando $x_i \ll 1$. Vamos a considerar ahora el caso en el que sigamos teniendo una solución sólida, pero con concentraciones no tan restringidas. Para un sistema isomorfo (solubilidad total entre A y B tanto en estado líquido como sólido), la resistividad se calculará a través de la denominada **regla de Nordheim**, según la cual:

$$\rho = x_A\rho_A + x_B\rho_B + N x_A x_B \qquad (17.36)$$

siendo ρ_A y ρ_B las resistividades de los componentes puros, x_A y x_B las respectivas fracciones atómicas de los componentes A y B, y N una constante dependiente de la pareja de elementos A-B. Dado que únicamente existen dos componentes, $x_A = 1 - x_B$, por tanto, haciendo $x_B = x$, la *regla de Nordheim* puede reescribirse como:

$$\rho = (1-x)\rho_A + x\rho_B + N x(1-x) \qquad (17.37)$$

Lo verdaderamente importante en la Expresión (17.37) es su tercer sumando: de no existir ese término, la expresión quedaría reducida a una simple media ponderada, en la que los factores de mezcla serían las correspondientes fracciones atómicas. Si se representara gráficamente la resistividad en función de la fracción atómica, se obtendría así una línea recta. La presencia del tercer término trastoca esta situación, como demuestra la Figura 17.18a. Puede comprobarse que el máximo que se observa en la curva se produce para la fracción molar de B, x_m, dada por $x_m = \frac{1}{2}[(1 - (\rho_A - \rho_B)/N)]$.

Los átomos de soluto se distribuyen, generalmente, de modo aleatorio en el disolvente. De este modo, el número de sucesos dispersivos crece proporcionalmente con el número

[23] Nada de esto debería sonarle extraño: podemos decir que todo conductor real se caracteriza por una resistencia óhmica, además de cierta inductancia, de modo que la impedancia total tiene componente real e imaginaria.
[24] También *efecto piel*, o *efecto Kelvin*. En inglés, *skin effect*.

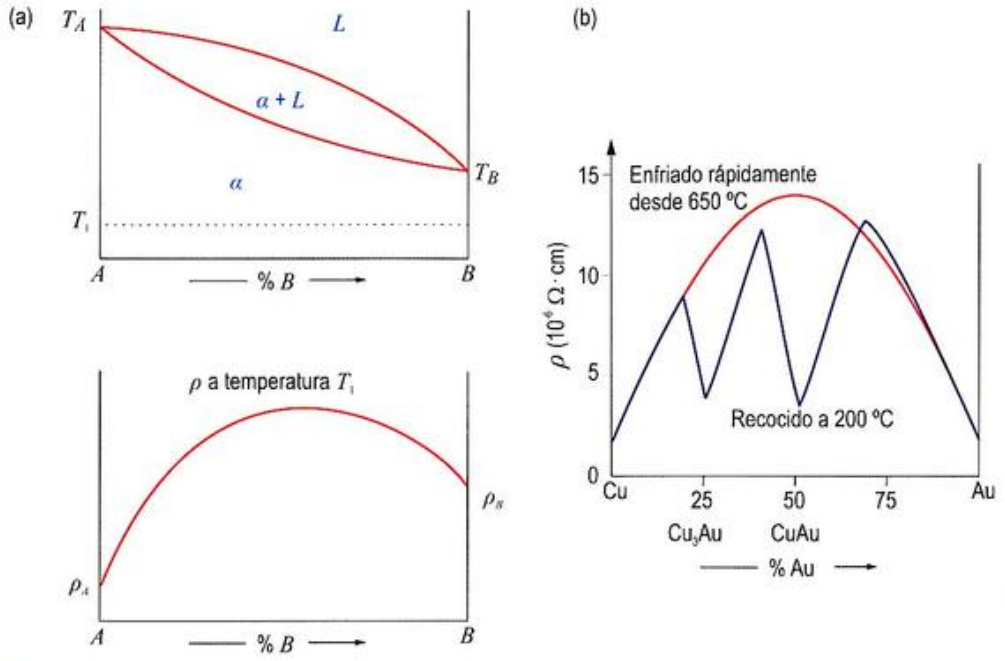


Figura 17.18. (a) Resistividad eléctrica de la solución sólida sustitutiva, α, a la temperatura T_1, como función de la fracción atómica de B. La curva es una representación de la Expresión (17.37). (b) En los sistemas en los que pueden existir transformaciones orden-desorden, en las proximidades de las composiciones a las que se presentan las fases ordenadas, el valor de la resistividad se reduce considerablemente tras un recocido y su consiguiente ordenamiento. La figura representa el comportamiento del sistema Cu-Au.

de átomos sustitutivos y, con ellos, la resistividad. Sin embargo, si los átomos de soluto estuvieran distribuidos ordenadamente en la matriz, entonces, la probabilidad de dispersión se vería reducida. Esto llevaría aparejada una disminución en la resistividad (y un aumento en el recorrido libre medio). Esto es lo que sucede con ciertas aleaciones que resultan ordenadas para un determinado sistema, como Cu_3Au, CuAu, etc. (Figura 17.18b).

Si la solución sólida es muy diluida ($x \ll 1$), en la que A es el disolvente y B es la impureza, reteniendo únicamente los términos de orden 1, entonces, se obtiene la expresión aproximada:

$$\rho \approx \rho_A + (\rho_B - \rho_A + N)x \qquad (17.38a)$$

en la que el segundo sumando del miembro de la derecha puede equipararse al expresado por la Expresión (17.30), tan solo considerando $k = \rho_B - \rho_A + N$.

Una expresión análoga se obtendría suponiendo que B es el disolvente y A, la impureza:

$$\rho \approx \rho_B + (\rho_A - \rho_B + N)x \qquad (17.38b)$$

Observe que, aunque el valor N de la regla de Nordheim es único para una pareja de elementos, no ocurre lo mismo con el valor k que se obtiene para la regla de Norbury, dependiendo este valor de quién actúa como disolvente y quién como impureza.

Sistemas multifásicos

El cálculo de la resistividad de una aleación bifásica (α–β) no puede hacerse de la misma forma. Ha de calcularse, en función de las resistividades de ambas fases (ρ_α y ρ_β) y de las fracciones volumétricas de estas (ϕ_α y ϕ_β), del siguiente modo:

$$\rho = \rho_\alpha \phi_\alpha + \rho_\beta \phi_\beta \qquad (17.39)$$

En consecuencia, la resistividad eléctrica de un material bifásico se calcula como la media ponderada de las resistividades de ambas fases, usando las fracciones volumétricas como factores de ponderación. En la Figura 17.19, se representa la variación de la resistividad como función de la composición. Encontrará una demostración de la Expresión (17.39) en la Nota 17.8. Si lo que se conocen son las fracciones másicas (η_i) y no las volumétricas (ϕ_i), basta saber que, de acuerdo con la Expresión (1.8), $\delta_i/\delta = \eta_i/\phi_i$, siendo δ_i y δ las densidades de las fases y de la mezcla, respectivamente. Por otra parte, si las distintas fases del sistema no se distribuyen uniformemente, la Expresión (17.39) puede no ser válida. Cuando las fases se disponen en forma de láminas alternas, pueden proponerse expresiones similares a las propuestas para el módulo de Young, Expresiones (13.20a) y (13.20b), dependiendo de si la corriente fluye perpendicular o paralelamente a las láminas, respectivamente.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Resulta fácil extender la Expresión (17.39) al caso de un sistema multifásico con más de dos fases.

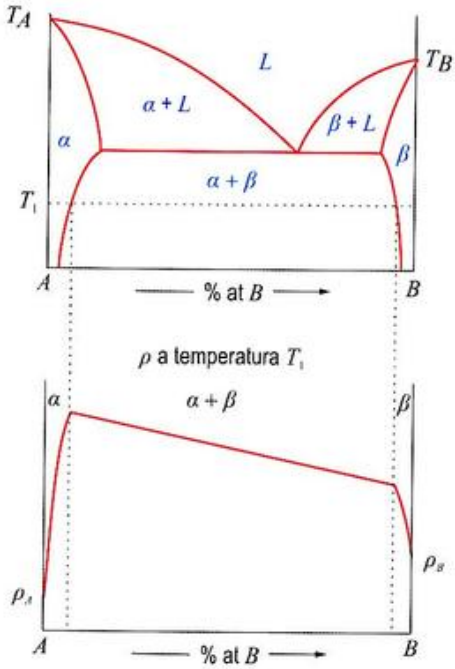


Figura 17.19. Variación con la composición (expresada en porcentaje atómico) de la resistividad eléctrica de la aleación bifásica obtenida a la temperatura T_1 para el sistema con diagrama de tipo III representado.

Ejercicio resuelto 17.8

Un bronce tiene una composición, en masa, del 89 % Cu y del 11 % Sn y contiene dos fases a temperatura ambiente: una fase α, que es cobre con una muy pequeña cantidad (≈ 0) de estaño en solución sólida, y una fase ε, que consiste en aproximadamente un 37 % en masa de Sn. Calcule la conductividad de esta aleación teniendo en cuenta los datos de la siguiente tabla:

Fase	Resistividad (Ω·m)	Densidad (g/cm³)
α	$1.88 \cdot 10^{-8}$	8.92
ε	$5.32 \cdot 10^{-7}$	8.43

17.5.6. Otras propiedades de los conductores

Los conductores no son útiles únicamente por su gran capacidad para transportar la corriente eléctrica, también son una **fuente de electrones**.

Estudiaremos a continuación los fenómenos asociados a esta posibilidad. Todos ellos han encontrado aprovechamiento tecnológico, por lo que su estudio está sobradamente justificado.

Termoemisión de electrones

Si se coloca un electrodo metálico con un potencial ligeramente positivo cerca de un metal calentado (Figura 17.20), se detecta paso de corriente cuando la temperatura alcanza valores elevados. El fenómeno descrito se denomina **emisión termoiónica** o **termoemisión**.

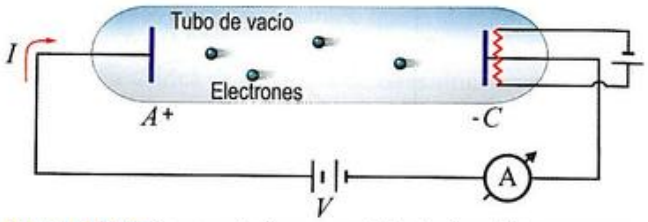


Figura 17.20. Representación esquemática de la emisión termoiónica. Si el cátodo (*C*) está suficientemente caliente y el ánodo (*A*), ligeramente positivo, los electrones saltarán del cátodo al ánodo y cerrarán el circuito, que será recorrido por una intensidad *I*.

Este fenómeno tiene todavía muchas aplicaciones, a pesar de que el tubo de rayos catódicos ha sido desbancado de su posición prominente en la tecnología de pantallas de televisión y de ordenadores. Por ejemplo, muchos de los microscopios electrónicos (Adenda del Capítulo 1) generan, mediante este fenómeno, el haz de electrones que se emplea para «ver».

Desde el punto de vista del modelo de bandas, a medida que aumenta la temperatura, los electrones ocupan niveles de energía cada vez más alejados de E_F, por encima de este. Si la temperatura es suficientemente alta, algunos electrones adquieren energías mayores que $(E_F + \phi)$ y escapan del metal. Este parámetro ϕ representaría la energía mínima adicional, medida a partir de la E_F, que debe adquirir un electrón para que pueda escapar del metal (Figura 17.21).

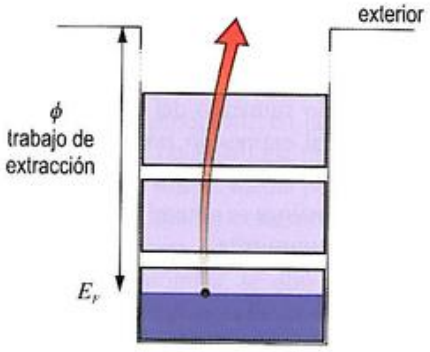


Figura 17.21. Desde el punto de vista energético, la termoemisión consiste en arrancar un electrón del interior del metal, en cuyo seno se halla a energías negativas, lo que significa que está ligado. Para emanciparse ha de adquirir la energía suficiente que lo separa del exterior (a energía nula o positiva). La energía mínima para lograrlo es ϕ, el trabajo de extracción, y la fuente de donde obtenerla son las vibraciones atómicas.

El flujo de electrones extraídos puede canalizarse como una corriente eléctrica que aumenta fuertemente (de manera exponencial) al incrementarse la temperatura. La densidad superficial de corriente (en relación a toda la superficie externa del cátodo) se expresa a través de la conocida como **ecuación de Richardson-Dushman**:

$$J = AT^2 \exp\left[-\phi/\left(k_B T\right)\right] \qquad (17.40)$$

El valor de A puede encontrarse teóricamente y resulta ser igual a $1.2 \cdot 10^6$ A·m^{-2}·K^{-2}; los valores experimentales suelen ser ligeramente inferiores. Esta discrepancia se debe a que la emisión electrónica es muy sensible a las condiciones de la superficie y a la orientación de esta respecto a la red cristalina del metal. Para calcular teóricamente la corriente de termoemisión, es necesario determinar el número de electrones que tienen energías superiores a $E_F + \phi$. Esto no sería difícil si no fuera por la pequeña complicación que supone que solo aquellos electrones que posean un valor suficientemente grande de la componente de la cantidad de movimiento, en la dirección normal a la superficie que se esté considerando (digamos p_x), podrán escapar de dicha superficie. Es decir, los electrones que lograrán escapar serán aquellos que cumplan que $p_x^2/(2m_e) \geq E_F + \phi$. Las otras componentes, p_y y p_z, pueden tener cualquier valor. El cálculo completo no es complicado, pero sí bastante tedioso, por lo que no será mostrado aquí.

Ejercicio resuelto 17.9

En la *ecuación de Richardson-Dushman*, el valor del coeficiente A para el wolframio es de $6.0 \cdot 10^5$ A/(m·K)^2 y el trabajo de extracción es de 4.5 eV.

a) Para un cátodo cilíndrico de 0.03 cm de diámetro y de 2 cm de largo, determine cuál es la intensidad de corriente de emisión máxima a 2500 K.

b) Si el cátodo es de W-Th, ϕ = 2.7 eV. Calcule qué temperatura debería usarse, aproximadamente, para obtener la misma emisión que con el cátodo de W ordinario a 2500 K.

Datos: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Fotoemisión de electrones

La **fotoemisión** o **efecto fotoeléctrico** es otro fenómeno de extracción de electrones, pero en el que la fuente de energía no es de origen térmico, sino luminoso: la emisión de electrones se realiza gracias a la absorción de radiación electromagnética (Figura 17.22). Este fenómeno fue observado por primera vez en 1887 por Hertz, aunque no encontraría explicación teórica hasta el famoso artículo de Einstein de 1905.

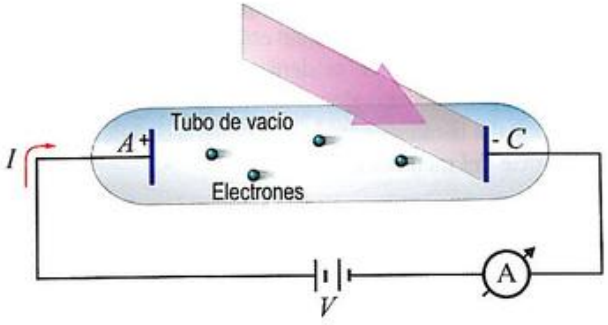


Figura 17.22. Representación esquemática de la emisión fotoeléctrica. Fotones suficientemente energéticos inciden sobre el cátodo (C) y transfieren su energía a los electrones que pueden saltar al ánodo (A), ligeramente positivo, completando así el circuito por el que circula una intensidad I.

Lo más relevante de la fotoemisión es que no se produce con cualquier frecuencia luminosa, por muy intensa que sea la fuente de radiación; es necesaria una frecuencia superior a una determinada **frecuencia umbral**, característica de cada metal. Ello queda perfectamente descrito mediante la **ecuación de Einstein**:

$$E_{C\,máx} = h(\upsilon - \upsilon_0) \qquad (17.41)$$

siendo $E_{C\,máx}$ la energía cinética máxima de los electrones extraídos, υ la frecuencia de la radiación, υ_0 la *frecuencia umbral* del metal ($\upsilon_0 = \phi/h$), y h la *constante de Planck*. Estudiaremos más detalladamente este fenómeno en el Capítulo 21, dedicado al estudio de las propiedades ópticas de los materiales.

Ejercicio resuelto 17.10

El trabajo de extracción fotoeléctrico de la superficie del sodio metálico es 2.0 eV. Calcule:

a) La velocidad máxima con la que son emitidos los electrones de una superficie de sodio cuando se ilumina con luz cuya longitud de onda es de 400 nm.

b) La máxima longitud de onda, correspondiente a la frecuencia umbral, necesaria para que sean emitidos los electrones por la superficie metálica.

Datos: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s, $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s y $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

Emisión de electrones por campo

Si entre el metal que actúa como emisor y el electrodo que actúa de colector se aplica una alta diferencia de potencial (siendo el colector positivo), la emisión de electrones (ya sea por efecto térmico o fotónico) puede aumentar sensiblemente,

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

ya que la diferencia de potencial aplicada hace disminuir el trabajo de extracción del metal: es la denominada **emisión por campo**, que también se denomina **efecto Schottky**. La disminución del trabajo de extracción es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad del campo en la superficie del metal emisor.

Si se aumenta fuertemente el campo eléctrico entre emisor y colector hasta valores del orden de 10^7 V/m o superiores (lo que puede conseguirse aumentando mucho la diferencia de potencial, o reduciendo la distancia entre ambos, o ambas cosas a la vez), tiene lugar un nuevo e interesante efecto: la emisión es posible incluso a muy bajas temperaturas y/o sin iluminar. Este nuevo fenómeno se denomina **emisión por campo intenso**. Para estas elevadas intensidades de campo, el valor del trabajo de extracción puede llegar a alcanzar valores muy pequeños. De este modo, si el electrodo colector se encuentra a una pequeña distancia Δx, contada desde la superficie del emisor, un electrón situado en la superficie del emisor podría alcanzar el colector sin necesidad de aumentar su energía. Esto, que es imposible desde el punto de vista clásico, no lo es en el contexto de la teoría cuántica, donde el denominado *efecto túnel* lo hace posible.

De este modo, si el campo eléctrico es suficientemente intenso ($\sim 10^7$ V/m) y la distancia emisor-electrodo, Δx, es lo suficientemente pequeña ($\sim 10^{-9}$ m), los electrones pueden salvar por *efecto túnel* la distancia que los separa del colector sin ver alterada su energía. Este mecanismo es el responsable de las descargas de chispas producidas por electrodos con punta muy afilada, pero también el fundamento de las microscopías de efecto túnel y de emisión por campo.

Potencial de contacto

Por último, conviene señalar otro curioso asunto. Cuando dos metales diferentes se ponen en contacto, se establece entre ellos una diferencia de potencial, V_C, llamada **potencial de contacto**. Esta diferencia de potencial depende de los trabajos de extracción y de las energías de Fermi de los dos metales. Cuando los metales están en contacto, la energía total del sistema disminuye si los electrones próximos a la frontera se desplazan del metal de mayor energía de Fermi al de menor, hasta que ambas se igualan, como se muestra en la Figura 17.23.

Cuando se establece el equilibrio, el metal que tenía menor energía de Fermi inicial se habrá cargado negativamente y el otro, positivamente, de modo que entre ellos existirá una diferencia de potencial dada por:

$$V_C = \frac{E_{F1} - E_{F2}}{e} = \frac{\phi_1 - \phi_2}{e} \qquad (17.42)$$

La existencia de este potencial tiene repercusiones importantes en la corrosión de los metales, y también da origen a otra categoría de fenómenos denominados *termoeléctricos*, que se estudiarán en el Capítulo 22, dedicado a las propiedades térmicas de los materiales.

En la Tabla 17.5, se reúnen los valores de ϕ para algunos elementos metálicos. Se detallan también otros parámetros de interés como la temperatura máxima de trabajo y el valor del coeficiente A en la ecuación de Richardson-Dushman (ambos referidos al caso de la termoemisión).

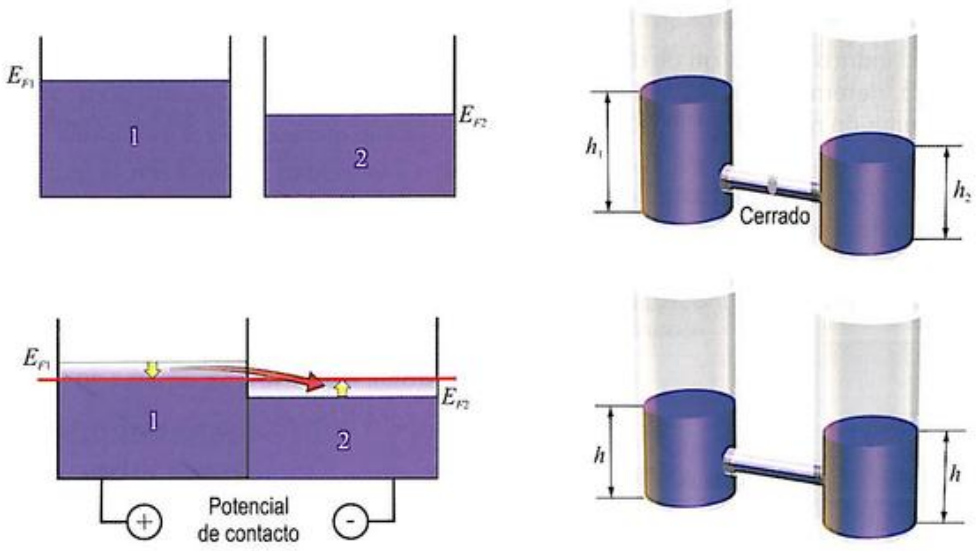


Figura 17.23. Explicación gráfica de la aparición del *potencial de contacto* originado cuando dos metales se ponen en contacto mutuo. En la figura, cada metal aparece representado por su estructura de bandas. Tal como sucedería con dos vasos comunicantes, cuyos líquidos alcanzaran inicialmente diferentes alturas, se producirá un trasvase de electrones desde el metal de mayor al de menor energía de Fermi. El trasiego terminará alcanzado un nivel común de equilibrio. El lado que cedió electrones quedará cargado positivamente y, negativamente, el que los recibió.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 17.5. Trabajo de extracción y otras características relevantes (parámetro A de la Expresión (17.40), temperatura de fusión y temperatura máxima de trabajo) de varios elementos metálicos y algunos elementos metálicos recubiertos. Los recubrimientos logran hacer descender los valores de los trabajos de extracción.

Material	T_f (K)	$T_{trabajo}$ (K)	ϕ (eV)	A ($A \cdot m^{-2} \cdot K^{-2}$)
Ba	983	800	2.7	$0.6 \cdot 10^6$
Cs	303	293	1.81	$1.6 \cdot 10^6$
Mo	2873	2100	4.6	$0.55 \cdot 10^6$
Ta	3271	2300	4.2	$0.55 \cdot 10^6$
Th	2123	1500	3.4	$0.6 \cdot 10^6$
W	3683	2500	4.5	$0.7 \cdot 10^6$
Ni/BaO + SrO		1100	1	$0.01 \cdot 10^{-5}$
W+Ba		1000	1.56	$0.015 \cdot 10^6$
W+Cs		1100	1.36	$0.032 \cdot 10^6$
W+Th		1900	2.63	$0.03 \cdot 10^6$

17.5.7. Materiales conductores de interés tecnológico

Los metales que se emplean con fines eléctricos son el cobre, principalmente, y el aluminio. La plata, mejor conductora que ambos, queda restringida a aplicaciones muy específicas (sobre todo a aplicaciones electrónicas), debido a su mayor coste. El aluminio, cuya resistividad es un 62 % superior a la del cobre, tiene, sin embargo, la ventaja de su menor densidad (del orden de 1/3). Un alambre de aluminio de resistencia eléctrica comparable a la de uno de cobre es más grueso que este, pero sigue siendo más ligero. El peso no es una cuestión baladí, por ejemplo, en la transmisión a larga distancia de electricidad de alta tensión.

Para mantener una conductividad adecuada, el grado de pureza de estos materiales ha de ser muy elevado[25] —del 99.9 % como mínimo—, valores que solamente se alcanzan

[25] Pese a ser elevadas en términos generales, son muy inferiores a las que se requieren en la tecnología de los semiconductores.

Tabla 17.6. Características relevantes de algunos elementos metálicos representativos. Se muestran la densidad, la temperatura de fusión, la resistividad eléctrica y el coeficiente térmico de la resistividad, Expresión (17.32). Para este último valor y en ciertos casos, se especifica el intervalo de temperaturas de validez.

Metal	δ (g/cm^3)	T_F (K)	ρ ($\Omega \cdot m$)	α ($°C^{-1}$)
Ag	10.49	1235	$16 \cdot 10^{-9}$	0.0041
Al	2.70	933.5	$26.55 \cdot 10^{-9}$	0.00429
Au	19.32	1338	$23.50 \cdot 10^{-9}$	0.004 (0 °C - 100 °C)
Cu	8.93	1358	$16.37 \cdot 10^{-9}$	0.00427 (0 °C - 50 °C)
Fe	7.87	1811	$97.1 \cdot 10^{-9}$	0.0065
Hg	14.19	234	$941 \cdot 10^{-9}$	0.0009
Na	0.97	371	$42 \cdot 10^{-9}$	0.0055
Ni	8.91	1728	$80 \cdot 10^{-9}$	0.0067
Pt	21.47	2045	$105 \cdot 10^{-9}$	0.00392 (0 °C - 100 °C)
W	19.25	3695	$55 \cdot 10^{-9}$	0.0045

© Ediciones Paraninfo

con el refinamiento por electrolisis. Los procesos de laminación y estirado a los que se ven sometidos estos materiales en su procesado, los endurecen (por aumento del número de defectos), aumentando su resistividad, por lo que se hace necesario un recocido de recristalización ulterior.

El wolframio, debido a su elevadísimo punto de fusión, se emplea frecuentemente en la fabricación de filamentos de lámparas incandescentes y en dispositivos termoemisores. El platino, dada su escasa reactividad química, se usa frecuentemente como material para electrodos o sondas de contacto en instrumentos de medición a altas temperaturas y/o entornos químicamente hostiles.

La Tabla 17.6 expone algunas propiedades físicas de los elementos metálicos de mayor interés para la tecnología eléctrica.

Para algunas aplicaciones, tales como elementos calefactores de hornos, es deseable una resistividad eléctrica elevada, pero también una considerable resistencia a la oxidación a alta temperatura y, desde luego, un elevado punto de fusión. El *nicromo*, una aleación de níquel-cromo, se utiliza comúnmente en elementos calefactores. Para resistencias de precisión en aparatos electrónicos, normalmente, es deseable un coeficiente térmico de la resistividad muy pequeño. La *manganina* y el *constantán* cumplen este requisito. La Tabla 17.7 muestra la resistividad eléctrica a 25 °C, ρ_R, y el coeficiente térmico de la resistividad, α, para algunas aleaciones frecuentes.

Pero hoy día, los materiales metálicos no son los únicos conductores, también existen materiales poliméricos conductores. Estos materiales resultan extraordinariamente atractivos y pueden ser utilizados en muchas aplicaciones debido a que poseen densidades bajas, son altamente flexibles y fáciles de producir. Actualmente, se fabrican baterías recargables empleando electrodos poliméricos; en muchos aspectos, estas baterías tienen propiedades superiores a las de las baterías metálicas. Otras aplicaciones posibles incluyen el cableado de aviones y componentes aeroespaciales, recubrimientos antiestáticos en vestidos, materiales para apantallamiento electromagnético y los dispositivos electrónicos (aprovechando que también pueden exhibir un comportamiento semiconductor).

Aunque la mayoría de los sistemas moleculares son aislantes, algunos tienen conductividad eléctrica típicamente metálica. Tal es el caso del sistema formado por el compuesto *tetratiafulvaleno* (TTF) y el *tetracianoquinodimetano* (TCNQ), cuyas moléculas se muestran en la Figura 17.24.

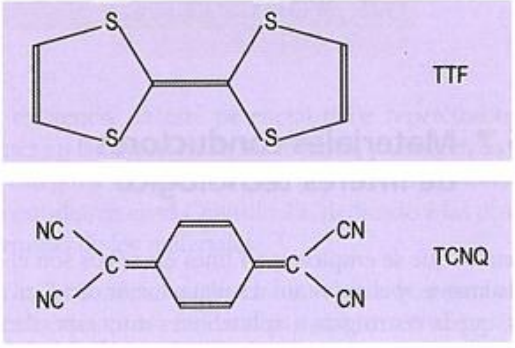


Figura 17.24. Representación esquemática de las moléculas de TTF y TCNQ.

Tabla 17.7. Resistividad eléctrica a la temperatura de 25 °C (ρ_R) y coeficiente térmico de la resistividad (α) para algunas aleaciones metálicas de interés tecnológico. Para este último valor y en ciertos casos, se especifica el intervalo de temperaturas de validez.

Aleación	ρ_R (Ω·m)	α (°C)$^{-1}$
72Fe-22Cr-5.8Al (Kanthal A-1)	$1.45 \cdot 10^{-6}$	0-0.00005 (25 °C - 1 400 °C)
73Fe-22Cr-4.8Al (Kanthal D)	$1.35 \cdot 10^{-6}$	0-0.00008 (25 °C - 1 300 °C)
81Fe-13Cr-4Al-0.7Mn-0.7Si (Alkrothal 720)	$1.2 \cdot 10^{-6}$	0-0.000012 (25 °C - 1 300 °C)
55Cu-45Ni (Constantán)	$0.49 \cdot 10^{-6}$	±0.00004 (-55 °C - 105 °C)
77Cu-23Ni (Cuprothal 30)	$0.30 \cdot 10^{-6}$	0.00018
67Cu-31Ni-2Mn (Niquelina)	$0.41 \cdot 10^{-6}$	0.0002
70Cu-30Zn (Latón)	$0.07 \cdot 10^{-6}$	0.0021
85Cu-10Mn-4Ni (Manganina)	$0.38 \cdot 10^{-6}$	±0.00001 (40 °C - 60 °C)
60Ni-16Cr-22.5Fe-1.5Si (Nicromo 60)	$1.12 \cdot 10^{-6}$	0.00009 (25 °C - 105 °C)
71Ni-29Fe (Nifethal 70)	$0.21 \cdot 10^{-6}$	0.0043 (25 °C - 105 °C)
78.5Ni-20Cr-1.5Si (Nicromo 80)	$1.08 \cdot 10^{-6}$	0.00008 (25 °C - 105 °C)
89.5Ni-10Cr-0.5Si (Thermothal P)	$0.71 \cdot 10^{-6}$	0.0003 (25 °C - 100 °C)
90Pt-10Rh	$0.19 \cdot 10^{-6}$	0.0013

El sistema formado por ambos compuestos adopta una estructura cristalina constituida por apilamientos regulares segregados de una y otra molécula, de modo que existe una considerable deslocalización de electrones a lo largo de dichas columnas. Esta estructura, formada por repetición de bloques TTF-TCNQ (a veces denominado *complejo de transferencia de carga*), ofrece una conductividad, casi metálica, en torno a los $5 \cdot 10^4$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$, a lo largo de las cadenas, pero 100 veces menor en la dirección perpendicular, por lo que el material es altamente anisótropo desde el punto de vista eléctrico (una característica muy apreciada por los ingenieros electrónicos). Además, esta elevada conductividad sobrevive incluso por debajo de los 60 K.

Cuando en la estructura cristalina CCC del fullereno C_{60} se introducen 3 iones de potasio, en posiciones tetraédricas u octaédricas, se obtiene el K_3C_{60}, que presenta propiedades típicamente metálicas: gran conductividad eléctrica (y también superconductividad). Se trata de un conductor molecular. Los fullerenos en forma de nanotubos también exhiben una excelente conductividad eléctrica, del orden de 10^{10} $(\Omega \cdot m)^{-1}$, o superior.

Por último, otro grupo de conductores tecnológicos lo constituyen los materiales cerámicos. La *titania* pura (TiO_2) tiene una conductividad del orden de 10^{-10} $(\Omega \cdot m)^{-1}$, sin embargo, algunos materiales cerámicos constituidos a partir de titania adulterada poseen conductividades eléctricas del orden de 0.5 $(\Omega \cdot m)^{-1}$, son resistentes a elevadas temperaturas y a la corrosión química y electrolítica, y dimensionalmente estables. Por otra parte, una de las aplicaciones más interesantes de las cerámicas conductoras son los *varistores* o *resistores variables*, empleados cada vez más en la protección automática de instalaciones eléctricas ante cortocircuitos, y que se obtienen a partir de cristales semiconductores de ZnO, que se convierten en conductores mediante fuerte impurificación o dopado (introducción controlada de impurezas). Su funcionamiento se basa en la variación de las propiedades de la estructura atómica dependiendo de la dirección elegida. Las propiedades eléctricas pueden llegar a ser no lineales: a pequeñas tensiones, por ejemplo, el material podría mostrar baja conductividad, mientras que, para tensiones más elevadas, la conductividad podría crecer significativamente debido a que el flujo electrónico sería suficientemente energético como para superar las barreras aislantes existentes entre los granos conductores del ZnO dopado.

17.5.8. Superconductividad

Es un hecho experimental que la resistividad eléctrica (bajo corriente continua) de muchos metales de alta pureza disminuye gradualmente a medida que son enfriados hasta llegar a un valor muy pequeño a temperaturas cercanas al 0 K (~1 % del valor a temperatura ambiente). Sin embargo, existen algunos materiales para los cuales la resistividad eléctrica a muy bajas temperaturas cae abruptamente a cero[20] y permanece nula al enfriar aún más el material. Los materiales que presentan este comportamiento se denominan **superconductores** (SC) y la temperatura a la cual alcanzan la **superconductividad** se denomina **temperatura crítica**, T_c. Este fenómeno fue descubierto en 1911 por el físico Kamerlingh Onnes cuando realizaba medidas de resistividad eléctrica sobre el mercurio a bajas temperaturas. Desde el principio, la superconductividad fue un fenómeno muy misterioso: por ejemplo, el mercurio mostraba un comportamiento superconductor, mientras que el cobre, un excelente conductor eléctrico, no lo exhibía (Figura 17.25).

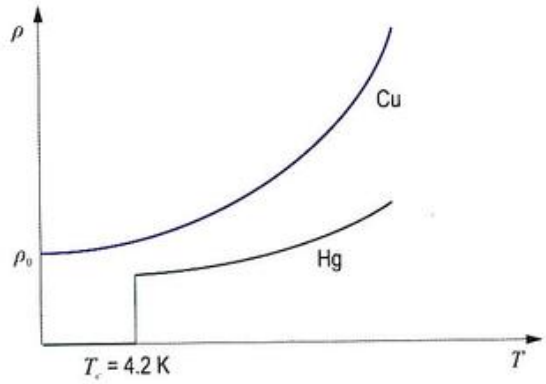


Figura 17.25. Variación de la resistividad eléctrica con la temperatura para el cobre y el mercurio. Para el mercurio, la resistividad se desploma para temperaturas por debajo de la temperatura crítica (próxima a 4.2 K).

Explicación teórica

Así pues, la pregunta inmediata era ¿cómo explicar el comportamiento superconductor de algunos materiales? En 1957, Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron una teoría plausible, conocida hoy en día como **teoría BCS** (por las iniciales de sus autores). De acuerdo con esta teoría, a bajas temperaturas, los electrones de un superconductor están acoplados formando pares.

Este acoplamiento resulta de la interacción de los electrones con la red. Dos electrones en el vacío se repelen electrostáticamente. En cambio, cuando están en el interior de un material, la interacción de los electrones con la red cristalina puede hacer que cambie radicalmente la fuerza entre estos, hasta el punto de que la repulsión puede convertirse en atracción. Cuando un electrón se mueve a través de un cristal, va deformando (polarizando) la red. La distorsión que ocasiona supone un exceso de carga positiva cuya magnitud puede ser mayor que la propia carga del electrón. Un segundo electrón puede verse atraído hacia dicha concentración de carga

[20] Medidas muy precisas han demostrado que la resistividad de un superconductor es menor de 10^{-25} $\Omega \cdot m$. Esto representa un factor de 10^{17} veces inferior al de la resistividad a temperatura ambiente del mejor de los conductores.

© Ediciones Paraninfo

positiva y así se produce una atracción efectiva entre las dos partículas que, a bajas temperaturas, puede vencer su mutua repulsión electrostática. Los electrones forman, por así decirlo, un todo, denominado **par de Cooper** (Figura 17.26). Los electrones de un par tienen espines iguales, pero opuestos, por lo que el espín del conjunto es nulo. Cada par actúa como una partícula de espín no fraccionario y, por lo tanto, no tiene que obedecer el principio de exclusión (es decir, no son *fermiones*). Esto significa que pueden existir muchos pares (incluso todos) en el mismo nivel de energía[27].

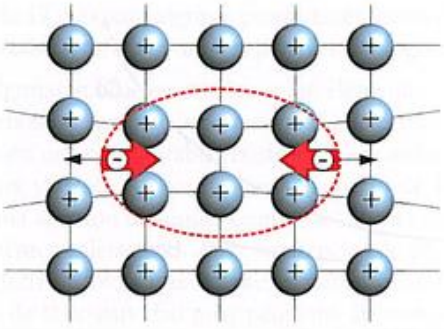


Figura 17.26. Representación esquemática de un par de Cooper viajando a través de un cristal. Las dimensiones del par son, en relación con la red, mucho mayores que las representadas.

Así pues, la distorsión de la red es la que posibilita la unión electrón-electrón. Es fácil entender que las vibraciones de los átomos resultarán un impedimento. Como estas vibraciones aumentan con la temperatura, es lógico que solo para temperaturas por debajo de cierta temperatura crítica, las condiciones sean propicias para el enlace. Si las parejas ya están formadas, un posterior aumento de la temperatura romperá dichas uniones y desaparecerá la superconductividad. Esta es la razón de la existencia de una temperatura crítica.

A poco que se piense, la anulación de la resistividad se vislumbra como un hecho formidable, porque las impurezas —que, como dijimos, son la principal causa de dispersión de los electrones a bajas temperaturas— no pueden desaparecer de repente. Sí dejan, sin embargo, de surtir efecto. A temperaturas inferiores a T_c, los pares están todos correlacionados entre sí, de modo que actúan conjuntamente. Si se establece una corriente eléctrica, la dispersión de los pares con los átomos ya no tiene el mismo efecto que tenía para los electrones individuales: la colisión de uno de los miembros del par hacia un lado es compensado por el comportamiento de su compañero de par. Esta compensación tiene el sentido de que el momento lineal total del par no varía (recuérdese que los pares de Cooper no están supeditados a la restricción que supone el principio de exclusión). La dispersión de los electrones no desaparece, pero no influye sobre la corriente neta, de modo que no habrá disipación de energía. Si la temperatura sube por encima de T_c, los pares se disocian y los electrones vuelven a actuar individualmente y a sentir la severa prohibición de Pauli. ¡Este es el milagro de la superconductividad!

Puesto que un par de Cooper tiene una energía menor que dos electrones separados, debe existir una banda prohibida de energía entre los estados electrónicos apareados y los de los electrones libres (Figura 17.27), que explica muchas de las propiedades de los SC. Esta energía se denota habitualmente por 2Δ, de modo que la energía para excitar a cada electrón del par es Δ, (aunque, obviamente, ambos deben ser excitados simultáneamente). A diferencia de los semiconductores, la anchura del intervalo es muy pequeña, del orden de 10^{-4} eV (frente a los 1 o 2 eV de los semiconductores típicos). La teoría BCS predice que, a 0 K, la energía de enlace de un par vale:

$$2\Delta_0 = 3.5 k_B T_c \qquad (17.43)$$

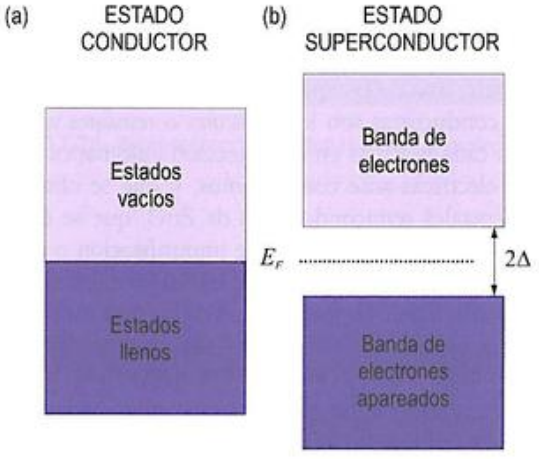


Figura 17.27. (a) Estructura de bandas de un conductor en estado normal. (b) Estructura de bandas de un conductor en estado superconductor.

Ejercicio resuelto 17.11

Calcule el valor del intervalo prohibido para el mercurio (T_c = 4.2 K) que predice la teoría BCS.

Datos: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

En las proximidades de T_c, la energía de enlace, 2Δ, disminuye rápidamente hasta hacerse completamente nula a la temperatura T_c, de la forma siguiente:

[27] En la jerga cuántica, los electrones emparejados dejan de ser *fermiones* y se comportan como *bosones*, obedeciendo a una distribución estadística llamada *de Bose-Einstein*, distinta de la de Fermi-Dirac. Por debajo de cierta temperatura, los bosones forman lo que se denomina *un condensado de Bose-Einstein*.

$$\Delta = 1.7\,\Delta_0\sqrt{1-T/T_c} \qquad (17.44)$$

Como la interacción que hace que se formen los pares de Cooper es muy débil, la dimensión de dichos pares, llamada *longitud de coherencia*, ξ, es del orden de 100 nm (un valor extremadamente grande en términos atómicos). Esto significa que, dentro de la región delimitada por un par cualquiera, se encuentran los centros de muchos millones de pares. Es por esto por lo que los pares de Cooper no pueden representarse como partículas independientes; forman un todo.

La temperatura crítica de los elementos superconductores suele ser de varios kélvines, pero también se han descubierto algunos óxidos cerámicos complejos que tienen temperaturas críticas cercanas a los 125 K, aunque el valor más alto encontrado hasta el momento a presión atmosférica ronda los 140 K. La superconductividad de estos materiales no puede explicarse por la teoría BCS (las vibraciones térmicas son a esas temperaturas tan intensas que hacen inviable la formación de pares de Cooper). La explicación teórica sigue abierta, por lo que continúa sin existir un umbral teórico para la temperatura crítica. Actualmente, se han propuesto multitud de posibles mecanismos que originarían superconductividad y que predicen temperaturas críticas mucho más elevadas, de hasta centenares e incluso millares de grados. A pesar de ello, las dificultades tecnológicas siguen siendo grandes.

El descubrimiento de materiales SC con T_c mayor de 77 K ya supuso un paso importantísimo (son los denominados *superconductores de alta temperatura*). La ventaja es que, para alcanzar esas temperaturas, no se requiere refrigerar con He líquido (muy costoso) o H_2 líquido (muy explosivo), sino que es suficiente el N_2 líquido o el ozono líquido (mucho más económico, abundante y poco reactivo), lo que abre las puertas a las aplicaciones comerciales. Actualmente, se desarrolla una intensísima investigación destinada a la búsqueda de materiales superconductores con temperaturas críticas superiores, con el objetivo, quizá lejano, de alcanzar la temperatura ambiente. En la Tabla 17.8, se reúnen algunos

Tabla 17.8. Temperaturas críticas a presión atmosférica de algunos materiales superconductores clasificados por familias. El valor de T_c para las aleaciones, compuestos intermetálicos y óxidos cerámicos depende de la estequiometría del material.

Materiales metálicos (elementos)	T_c (K)
Al	1.18
Ga	1.07
Hg	4.12
In	3.41
Nb	9.25
Pb	7.20
Sn	3.72
Ta	4.47
V	5.40
Materiales metálicos (aleaciones y compuestos)	
Nb-N	17.0
Nb-Ti	9.5
Nb-Zr	10.7
Pb-Bi	8.3
Pb-In	7
Materiales metálicos (compuestos intermetálicos)	
Nb_3Ge	23.2
Nb_3Sn	18.0
V_3Ge	17.3
V_3Si	17.3

Materiales cerámicos (óxidos)	T_c (K)
$Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$	30
$BaPb_{0.75}B_{0.25}O_3$	13
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	84
$(Hg_{0.8}Tl_{0.2})Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$	138
$La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$	36
$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$	108
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125
$YBa_2Cu_3O_7$	94
$Y_2Ba_4Cu_8O_{16}$	81
Materiales moleculares (fullerenos)	
Cs_2RbC_{60}	33
K_3C_{60}	18
$Na_2Ba_6Si_{46}$	4
Rb_3C_{60}	28
$Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$	42.5

© Ediciones Paraninfo

materiales superconductores típicos y se detalla la temperatura crítica de cada uno de ellos. Fíjese que los materiales superconductores recogidos en dicha tabla pertenecen a distintas familias. Los ejemplos que podrían buscarse son muy numerosos, salvo en el caso de los materiales poliméricos. De hecho, con la excepción de los polinitruro de azufre, los materiales poliméricos no alcanzan el estado superconductor. Ello no impide que algunos polímeros orgánicos como el polipropileno atáctico oxidado (OAPP) puedan tener, a temperatura ambiente, resistividades eléctricas varios órdenes de magnitud menores que la del mejor conductor metálico, lo que les permite competir con los superconductores en ciertas aplicaciones.

Potenciales aplicaciones

¿Qué ventajas podría tener un cable superconductor? Debido a su elevadísima conductividad eléctrica y ausencia de efecto Joule, no sería descabellado pensar que algún día los cables superconductores podrían reemplazar las viejas líneas eléctricas de cobre y aluminio. En teoría, las líneas de alambres superconductores podrían transportar corriente eléctrica continua a miles de kilómetros de distancia. Así, las ciudades podrían abastecerse con la energía generada por gigantescos parques solares instalados en los desiertos, o parques eólicos construidos en el mar. Desgraciadamente, las bajísimas temperaturas críticas de los materiales superconductores suponen un freno insalvable a este sueño. No obstante, tal vez ya estemos sobre la pista de una alternativa más factible, que viene de la mano de los fullerenos en forma de nanotubos, que han demostrado tener unas conductividades eléctricas elevadísimas a temperatura ambiente (mil veces mayor que la del cobre), lo que nos permite soñar, de nuevo, en un cableado planetario hecho de alambre de nanotubos. (Lea la Nota 17.9 si desea ampliar información).

Aunque la anulación de la resistividad eléctrica, con corriente continua, ya de por sí, es un fenómeno bastante sorprendente, la superconductividad lleva asociados otros efectos igualmente notorios, de índole magnética, que serán estudiados en el Capítulo 20.

PROBLEMAS PROPUESTOS

17.1. Desea fabricarse un cable de Al, de diámetro máximo 1.75 mm, en el que la caída máxima de tensión sea de 0.2 V/m cuando por él circule una intensidad de 20 A.

a) Razone si esto es posible.

b) Si no es posible, indique qué podría hacerse para conseguirlo.

Dato: $\sigma(\text{Al}) = 3.65 \cdot 10^{7}\ (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

Solución: (a) No es posible. (b) Fabricar el cable de un mejor conductor, por ejemplo, Cu.

17.2. Se pretende fabricar una resistencia arrollada para una estufa. Por razones de diseño, dicha resistencia ha de tener un diámetro de 0.2 mm y longitud de 2 m.

a) Determine cuál sería la resistencia máxima que podría alcanzarse si se hiciese de nicromo 65.

b) Dados los datos de resistividad, densidad y coste por kg de tres materiales, indique cuál de ellos proporcionaría una mayor resistencia a un menor coste.

Datos:

Material	ρ (Ω·m)	δ (g/cm^3)	Coste (€/kg) cable 0.2 mm
Nicromo 65/15	$1.10 \cdot 10^{-6}$	8.15	2000
Kanthal D	$1.35 \cdot 10^{-6}$	7.25	1500
Constantán	$0.49 \cdot 10^{-6}$	8.9	2400

Solución: (a) 691.43 Ω. (b) Constantán.

17.3. Calcule la resistividad de un monocristal de Mg (estructura cristalina HC, con parámetros de red a y c) en la dirección que forma un ángulo de 30º con su plano basal.

Datos: $\rho_c = 3.5 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \text{m}$ y $\rho_a = 4.2 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \text{m}$

Solución: $\rho(30^{\circ}) = 4.025 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \text{m}$.

17.4. A la temperatura de 300 K, una muestra de plata con conductividad eléctrica de $6.80 \cdot 10^{7}\ (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ se halla sometida a un campo eléctrico de intensidad $10^{3}\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$. Considerando para el proceso de conducción el modelo cuántico de bandas, determine:

a) El tiempo medio entre colisiones.

b) La velocidad térmica media.

c) El recorrido libre medio.

d) La movilidad de los electrones.

e) La velocidad de arrastre de los electrones de conducción de este conductor.

f) Realice de nuevo todos los cálculos considerando la masa efectiva en lugar de la m_e.

Datos: $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg, [Ag] = $5.86 \cdot 10^{28}$ átomos/m^3, $E_F = 5.98$ eV y $m_e^* = 0.99 \cdot m_e$.

Solución: (a) $\tau = 4.129 \cdot 10^{-14}$ s. (b) $v_F = 1.387 \cdot 10^{6}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. (c) $\ell = 5.727 \cdot 10^{-8}$ m. (d) $\mu_e = 7.25 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. (e) $v_d = 7.25\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. (f) (a2) $\tau = 4.088 \cdot 10^{-14}$ s. (b2) $v_F = 1.394 \cdot 10^{6}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. (c2) $\ell = 5.698 \cdot 10^{-8}$ m. (d2) $\mu_e = 7.25 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. (e2) $v_d = 7.25\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

17.5. Calcule la conductividad eléctrica y la movilidad de los electrones de una muestra de litio sabiendo que la densidad es de 0.53 g/cm^3, la masa molar es de 7 g/mol y que el Li es monovalente (es decir, cada átomo aporta un electrón de valencia). Suponga que el tiempo de relajación vale $1 \cdot 10^{-14}$ s.

Datos: $m_e^* = 1.28 \cdot m_e$ y $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg.

Solución: $\sigma = 9.995 \cdot 10^{6}\ (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

17.6. Calcule el tiempo de relajación y el recorrido libre medio para los electrones del aluminio a la temperatura de 300 K.
Datos: $\sigma = 4.0 \cdot 10^7\ (\Omega \cdot m)^{-1}$, [Al] = $6.02 \cdot 10^{28}$ átomos/m^3, valencia = 3, $m_e^* = 1.04\ m_e$, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg y $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Solución: $\tau = 1.023 \cdot 10^{-14}$ s y $\ell = 1.988 \cdot 10^{-8}$ m.

17.7. La sonda de un medidor de campo magnético está fabricada con un cristal de InSb y diseñada para operar a 3V (aplicados a lo largo del cristal). Indique qué tensión de salida (tensión Hall) cabe esperar cuando la sonda se sitúa en una región donde el campo magnético es de 10^{-4} T.
Dato: La movilidad de los portadores mayoritarios es 8 m^2/(V·s)

Solución: $V_H = 2.4$ mV = 0.0024 V.

17.8. Determine el valor del nivel de Fermi para el Cu y señale cuál es la probabilidad de ocupación, en el cobre a 25 °C, de unos estados electrónicos con energías: (i) = E_F, (ii) = $E_F + 0.1$ eV y (iii) = $E_F - 0.1$ eV.
Datos: δ (Cu) = 8.92 g/cm^3, M(Cu) = 63.55 g/mol, $m_e^* = 1.01\ m_e$, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1}.

Solución: $E_F = 6.93$ eV. (i) $f(E) = 0.5$, (ii) $f(E_F + 0.1) = 0.0199$ y (iii) $f(E_F - 0.1) = 0.98$.

17.9. La resistividad eléctrica a bajas temperaturas de una muestra de Cu (valencia +1) de alta pureza es de $1 \cdot 10^{-10}\ \Omega \cdot m$. La presencia en este material de un 0.1 % atómico de impurezas de Cd^{2+} supone un incremento de resistividad de $4 \cdot 10^{-10}\ \Omega \cdot m$, lo que eleva el valor total de la resistividad hasta $5 \cdot 10^{-10}\ \Omega \cdot m$. Calcule la resistividad de una muestra de Cu impurificada con un 0.2 % atómico de In^{3+}, y de otra impurificada con un 0.05 % atómico de Sn^{4+} sabiendo que el incremento de resistividad eléctrica producido por la presencia de impurezas es directamente proporcional a $(\Delta z)^2$, siendo Δz la diferencia de valencia entre el ion de impureza y el del metal que los alberga.

Solución: $3.29 \cdot 10^{-9}\ \Omega \cdot m$ y $1.90 \cdot 10^{-9}\ \Omega \cdot m$.

17.10. Se tiene una aleación de hierro-cromo (que supondremos es una solución sólida) cuya composición se desconoce. Con objeto de determinar la composición de la aleación, se ha medido su resistividad a temperatura ambiente (22 °C), alcanzando un valor de $1.55 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot m$. Además, se conoce que, también a temperatura ambiente, otra aleación 80Fe-20Cr tiene una resistividad eléctrica de $1.15 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot m$. Calcule la composición de la aleación desconocida.
Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol, M(Cr) = 51.99 g/mol, Resistividad del hierro puro a 22 °C = $9.71 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot m$. Suponga que el hierro y el cromo forman una solución sólida.

Solución: $x_i = 0.29$ % atómico de Cr.

17.11. Razone si puede obtenerse, aleando convenientemente dos metales, una solución bifásica con una conductividad más alta que la de ambos componentes. Argumente si podría obtenerse con una solución monofásica y justifíquelo. A la vista de los resultados, explique qué se persigue con la aleación de dos metales.

Solución: No se puede, en ninguno de los dos casos.

17.12. La densidad de corriente emitida por un cátodo de wolframio puro es de 2 530 A/m^2, operando a la temperatura de 2 400 K. Se ha pensado que el rendimiento de la termoemisión mejoraría si se utilizase en su lugar un cátodo de wolframio recubierto con ThO_2, que tiene un trabajo de extracción de 2.5 eV. Se desea saber si la idea es acertada, y la relación entre las corrientes electrónicas emitidas por ambos cátodos, operando a la temperatura de 2 400 K. Justifique el resultado.
Datos: Factor de la ecuación Richardson-Dushman = $1.20 \cdot 10^6$ A/(m·K)^2, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s y $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

Solución: La idea es acertada, $1.57 \cdot 10^4$.

17.13. Suponiendo una eficiencia del 100 % en la conversión fotoeléctrica:

a) Determine qué potencia mínima por unidad de área debe tener la radiación incidente para producir una corriente de fotoelectrones igual a la producida por el termoemisor de wolframio puro del problema anterior.

b) Calcule qué frecuencia debe tener la radiación.

Datos: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s y $c = 3 \cdot 10^{8}$ m/s.

Solución: (a) $P = 1.14 \cdot 10^{4}$ W/m². (b) $\upsilon = 1.09 \cdot 10^{15}$ Hz.

17.14. En el efecto fotoeléctrico de metales (*fotoemisión*), se habla de una frecuencia umbral. Indique si puede definirse también una intensidad umbral y una longitud de onda umbral. Razone las respuestas.

Solución: No existe una intensidad umbral, pero sí una longitud de onda umbral.

17.15. Desea fabricarse un dispositivo que mida la energía cinética máxima con la que son arrancados los electrones de un determinado metal, de frecuencia umbral $5 \cdot 10^{14}$ Hz, cuando se expone a una radiación incidente de frecuencia de $1.2 \cdot 10^{15}$ Hz. Calcule teóricamente el valor máximo de la energía cinética de los fotoelectrones. Realice un esquema de un montaje que permitiera su medición, señalando los valores que marcarían los posibles instrumentos de medida que contuviera el montaje.

Datos: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C y $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ kg.

Solución: $E_c = 4.64 \cdot 10^{-19}$ J y $\Delta V = 2.9$ V.

17.16. Con el fin de reducir masa, quiere sustituirse el cableado de cobre de un avión por un cable de material polimérico conductor (poliacetileno, PAC, dopado). Los cables han de poder soportar el mismo nivel de intensidad.

a) Calcule el diámetro que habrá de tener el nuevo cable polimérico sabiendo que el diámetro del cable de cobre era de 0.4 mm.

b) Calcule la relación: Masa (cable Cu)/Masa (cable PAC).

c) Suponiendo que la densidad del polímero no varía durante su proceso de dopado, indique qué resistividad debería conseguirse para que la masa del cable se redujera a la mitad de la masa del cable de cobre.

Datos: ρ (Cu) = $1.72 \cdot 10^{-8}$ Ω·m, ρ (PAC) = $1 \cdot 10^{-7}$ Ω·m, δ (Cu) = 8.92 g/cm³ y δ (PAC) = 1.2 g/cm³.

Solución: (a) 0.964 mm. (b) 1.279. (c) $6.393 \cdot 10^{-8}$ Ω·m.

© Ediciones Paraninfo

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

17.1. Se dispone de una muestra de Si puro con forma de disco cilíndrico de 1 cm de radio y 0.1 cm de grosor. Sabiendo que, a cierta temperatura, $\sigma = 4.4 \cdot 10^{-4}\ (\Omega \cdot m)^{-1}$, la resistencia eléctrica en dirección axial valdrá:

a) 7.23 kΩ.
b) 6.75 Ω.
c) 15.67 mΩ.

17.2. El nivel de Fermi es:

a) El nivel más alto de energía ocupado a la temperatura de 0 K.
b) El nivel más alto de energía permitido.
c) El promedio de los niveles de energía permitidos.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

17.3. La banda de valencia es la banda más externa que contiene electrones incluso a 0 K, mientras que la banda de conducción es la banda de menor energía en la que a 0 K existen estados vacíos.

a) Verdadero.
b) Falso.

17.4. Cuando un campo eléctrico actúa sobre un metal, los electrones se ven arrastrados:

a) En la dirección y sentido del campo.
b) En la dirección del campo, pero sentido opuesto.
c) En dirección perpendicular a la del campo.

17.5. De acuerdo con el modelo de Drude, la conductividad eléctrica se calcula como:

a) $\dfrac{ne^2\tau}{m_e}$.

b) $\dfrac{ne\tau}{m_e}$.

c) $\dfrac{n^2e\tau}{m_e}$.

17.6. La movilidad del electrón es directamente proporcional a la masa del electrón e inversamente proporcional al tiempo medio entre colisiones.

a) Verdadero.
b) Falso.

17.7. La velocidad de un electrón situado exactamente en el nivel de Fermi de un metal con $E_F = 3.0$ eV resulta ser.

a) $2.13 \cdot 10^{10}\ m \cdot s^{-1}$.
b) $1.03 \cdot 10^{6}\ m \cdot s^{-1}$.
c) $1.03 \cdot 10^{4}\ m \cdot s^{-1}$.
d) $2.13 \cdot 10^{6}\ m \cdot s^{-1}$.

17.8. El efecto Hall consiste en que, cuando un material conductor por el que circula una intensidad de corriente I, se coloca en el seno de un campo magnético, cuya dirección es paralela a la de dicha corriente, se genera una diferencia de potencial transversal tanto a la dirección de la corriente como a la del campo.

a) Verdadero.
b) Falso.

17.9. La probabilidad de que un estado con energía E de una banda esté ocupado a la temperatura T viene dada por:

a) $f(E) = [(E - E_F)/k_BT + 1]^{-1}$.
b) $f(E) = [\ln((E - E_F)/k_BT) - 1]^{-1}$.
c) $f(E) = [\exp((E - E_F)/k_BT) + 1]^{-1}$.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

17.10. Respecto a la influencia de distintos parámetros sobre la conducción en los conductores, la resistividad viene dada por $\rho = \rho_I + \rho_D + \rho_V$, donde:

a) ρ_I es la contribución debida a las impurezas y depende de la concentración de impurezas y, en menor medida, de la temperatura.
b) ρ_D es la resistividad del material debida a la difusión.
c) ρ_I es la contribución debida a las impurezas y depende únicamente de la concentración de impurezas.

17.11. A temperaturas no muy bajas, una de las siguientes afirmaciones referidas a la resistividad de un metal es falsa:

a) Al aumentar la temperatura, la resistividad aumenta de manera lineal.
b) Al aumentar la temperatura, la resistividad aumenta de manera exponencial.
c) La acumulación de dislocaciones incrementa la resistividad.

17.12. La resistividad de un metal aumenta linealmente con la temperatura porque:
a) La velocidad del electrón es directamente proporcional a la temperatura.
b) La densidad del gas de electrones varía linealmente con la temperatura.
c) El recorrido libre medio es inversamente proporcional a la temperatura.

17.13. El parámetro denominado razón de resistividad residual, que permite conocer el grado de pureza de un metal, viene dado por $(\rho_V + \rho_I)/\rho_D$.
a) Verdadero.
b) Falso.

17.14. A medida que la temperatura se aproxima al cero absoluto, la resistividad de todos los metales tiende a:
a) Cero.
b) Un valor finito.
c) Un valor infinito.

17.15. La conductividad de una solución sólida de dos componentes A y B puede calcularse mediante:
a) $\rho = (1-x)\,\rho_A + x\rho_B + N\,x(1-x)$.
b) $\rho = x\rho_A + (1-x)\,\rho_B + N\,x(1-x)$.
c) $\rho = x\rho_A + (1-x)\,\rho_B - N\,x(1-x)$.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

17.16. Una solución sólida de dos metales tiene una resistividad que es:
a) Mayor que la resistividad menor de sus dos componentes puros.
b) Menor que la de cualquiera de la de sus dos componentes puros
c) Igual a la del componente puro con resistividad más alta.

17.17. En relación a la conductividad eléctrica de aleaciones Cu-Zn:
a) El Cu puro, a una temperatura de 0 °C, tiene una resistividad nula.
b) La contribución debida a la temperatura en la resistividad de una aleación de 85Cu-15Zn es mayor que la del Cu puro.
c) La contribución debida a la temperatura de la resistividad de una aleación de 85Cu-15Zn a 0 °C no es nula.

17.18. De una aleación bifásica de bronce, se sabe que la fracción en volumen de una de las fases, cuya resistividad es $1.9\cdot10^{-8}\,\Omega\cdot$m, es del 70 %. Si la resistividad eléctrica de la otra fase es de $5\cdot10^{-7}\,\Omega\cdot$m, la conductividad eléctrica de la aleación (en unidades del sistema internacional) será de:
a) $1.63\cdot10^{-7}$.
b) $6.12\cdot10^{6}$.
c) $1.83\cdot10^{4}$.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

17.19. La conductividad del Au es mayor que la de la Ag y la de esta, a su vez, mayor que la del Cu.
a) Verdadero.
b) Falso.

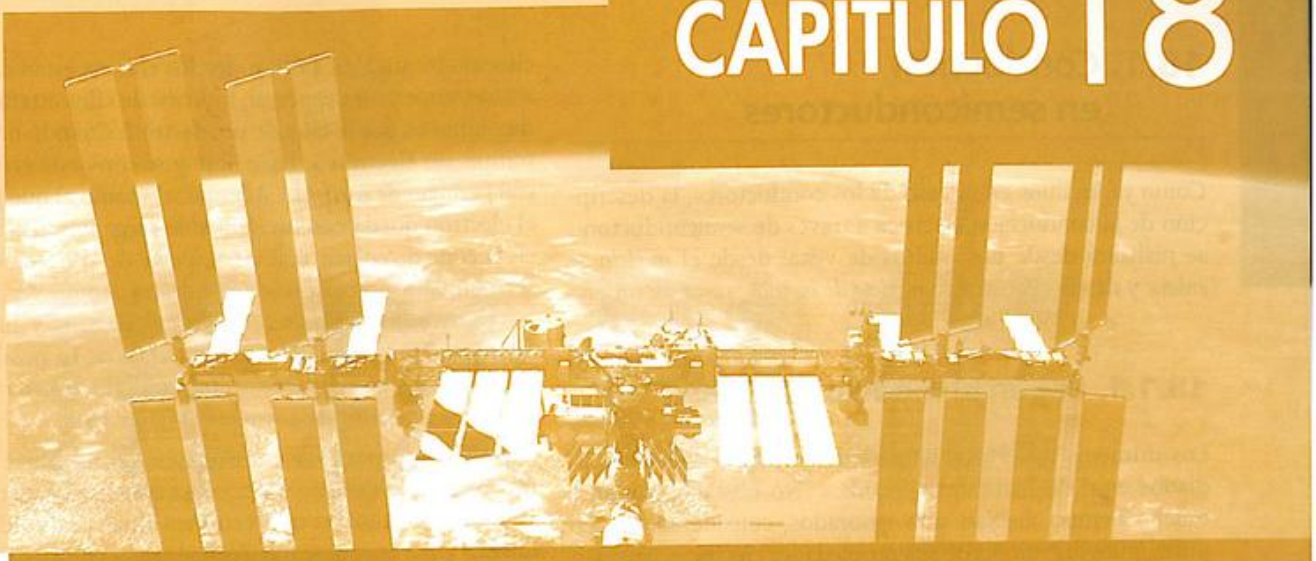
17.20. En los elementos metálicos superconductores, la temperatura crítica es del orden de decenas de K.
a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

17.1. (a); **17.2.** (a); **17.3.** (a); **17.4.** (b); **17.5.** (a); **17.6.** (b); **17.7.** (b); **17.8.** (b); **17.9.** (c); **17.10.** (c); **17.11.** (b); **17.12.** (c); **17.13.** (b); **17.14.** (b); **17.15.** (a); **17.16.** (a); **17.17.** (c); **17.18.** (b); **17.19.** (b); **17.20.** (b).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 18



Propiedades eléctricas de los materiales

Semiconductores

CONTENIDO

18.1. Conducción en semiconductores

18.2. Uniones semiconductoras

18.3. Semiconductores de interés tecnológico

RECURSOS DIGITALES

Nota 18.1. Obtención de un monocristal de silicio

Nota 18.2. Impurezas intencionadas

Nota 18.3. Estadística de portadores

Nota 18.4. Grado de ionización de impurezas

Nota 18.5. La relación de Einstein

Adenda: Tecnología de fabricación de un dispositivo semiconductor

18.1. Conducción en semiconductores

Como ya hicimos en el caso de los conductores, la descripción de la conducción eléctrica a través de semiconductores se realizará desde dos puntos de vista: desde el *modelo de enlace* y desde el abstracto *modelo de bandas*, por este orden.

18.1.1. Según el modelo de enlace

Los primeros materiales semiconductores que fueron estudiados eran de naturaleza cerámica. No obstante, durante mucho tiempo, habían sido ignorados, considerados poco útiles, pues los valores de sus propiedades eléctricas parecían ser demasiado erráticos y poco reproducibles. Este hecho solo empezó a solucionarse cuando se desarrollaron las técnicas de refinado necesarias para conseguir los excepcionales niveles de pureza que exige la tecnología de los semiconductores (Nota 18.1). El nivel de pureza logrado y exigido a los semiconductores no tiene parangón: el silicio ultrapuro contiene menos de 1 átomo de impureza por cada 10^{14} átomos de silicio. Es el material más puro creado por el hombre.

El estudio comenzó con el germanio y el silicio que, cuando se obtenían con un elevadísimo grado de pureza, presentaban conductividades intermedias entre las propias de los conductores y las de los aislantes, esto es, se encontraban dentro del rango que se definió en el Capítulo 17 como característico de los semiconductores. Estos materiales, cuyo comportamiento eléctrico es consecuencia de la estructura electrónica inherente del material puro, se denominan **semiconductores intrínsecos**. El enlace en estos materiales es covalente —o predominantemente covalente—, pero relativamente débil, lo que significa que los electrones de valencia no están fuertemente ligados a los átomos. En consecuencia, estos electrones pueden desligarse fácilmente por simple excitación térmica. Si a 0 K todos los enlaces están satisfechos, a una temperatura superior, muchos de ellos estarán «rotos», incompletos por la falta de un electrón. Cuando un enlace se rompe, un electrón se hace libre y se convierte en un potencial *portador de corriente*. Además, el átomo al que pertenecía el electrón queda con un déficit de carga negativa localizado en la zona de enlace, con una especie de «hueco» que podrá ser ocupado por otro electrón de un átomo vecino, o por un electrón libre que se mueva por la zona y haya perdido velocidad al descender la temperatura. La posibilidad de movimientos que un hueco introduce lo convierte en otro potencial portador de corriente (Figura 18.1).

Dado que, por cada electrón que se hace libre, se origina un *hueco*, si llamamos n a la concentración de electrones de conducción (número de electrones libres por unidad de volumen) y p a la concentración de huecos (número de huecos por unidad de volumen), para los semiconductores intrínsecos, siempre se cumplirá que:

$$n = p = n_i \tag{18.1}$$

donde n_i es una constante, característica de cada semiconductor, conocida como *concentración intrínseca de portadores*. Como veremos después, esta concentración crece drásticamente al aumentar la temperatura.

Ejercicio resuelto 18.1

Sabiendo que, a temperatura ambiente, la densidad del Si es de 2.33 g/cm³, su masa atómica es de 28.09 g/mol y $n_i \approx 10^{10}$ portadores/cm³, calcule la fracción de enlaces rotos a dicha temperatura.

La concentración intrínseca, n_i, da cuenta del número de portadores (de corriente) por unidad de volumen. Bajo la

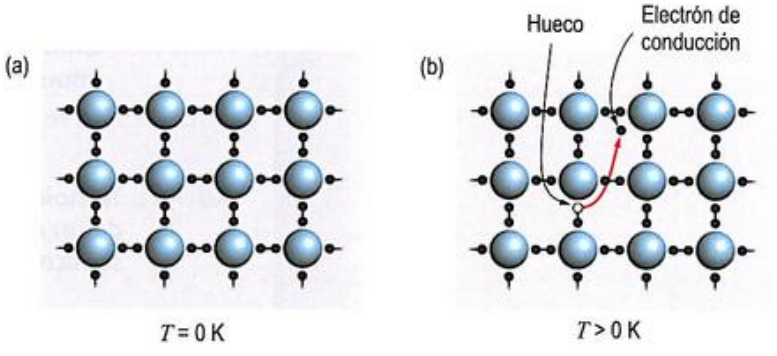


Figura 18.1. Representación bidimensional esquemática de la formación de un par de portadores. Cada pareja de puntos negros unidos por una línea representa un enlace covalente. (a) Situación a 0 K, ningún enlace está roto y (b) situación a $T > 0$ K: algunos electrones consiguen liberarse gracias a la energía térmica. Cuando esto sucede, se genera un electrón libre y un enlace roto, esto es, un *hueco*.

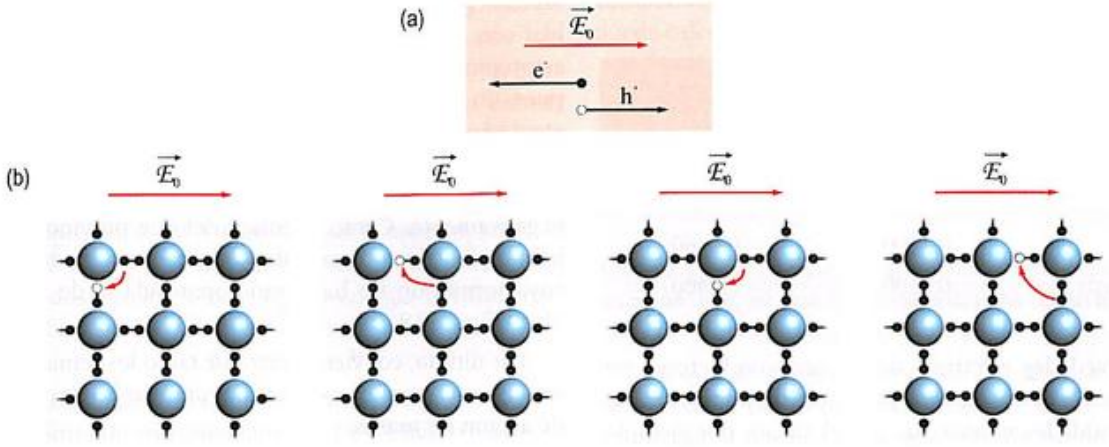


Figura 18.2. (a) Sentido del movimiento de un electrón y de un hueco bajo la acción de un campo eléctrico. (b) Secuencia de movimiento de un hueco.

designación de *portadores de corriente*, se incluye tanto a los *electrones de conducción* como a los *huecos*, ¿a qué se debe esto? Resulta obvio, tal como sucedía en los conductores, que, bajo la acción de un campo eléctrico, los electrones que se han denominado *de conducción* fluirán originando una corriente eléctrica. Es claro, entonces, que dichos electrones pueden ser considerados portadores de carga de la corriente eléctrica. Pero ¿también los huecos? Un hueco representa un enlace roto debido a la ausencia de un electrón. Así pues, el hueco tiene necesariamente asociada una carga positiva (un déficit de carga negativa). Ahora bien, si en el seno de un campo eléctrico los electrones (Figura 18.2) son arrastrados en sentido opuesto al del campo, los huecos lo serán en el mismo sentido del campo.

En sentido estricto, el hueco realmente no se desplaza: es cubierto por un electrón que deja roto otro enlace allá de donde procede (se dice que electrón y hueco *se recombinan*). El aceptar que el enlace antes insatisfecho y el que acaba de romperse constituyen el mismo hueco es una abstracción sencillamente conveniente. (La existencia de ambos tipos de portadores puede respaldarse experimentalmente mediante el ensayo Hall, descrito en el Capítulo 17).

Dado que las historias que seguirán un electrón y un hueco recién creados son completamente independientes, ambos deben considerarse como portadores de la corriente eléctrica también independientes. Esto no solo viene refrendado por el hecho de que ambas partículas se moverán en sentidos opuestos, sino por razones adicionales, como son el poseer energías muy distintas y responder al campo de forma diferente, como si sus masas fueran distintas, siendo el hueco bastante más pesado. Por esta razón, en el contexto de los semiconductores, se hace imprescindible el uso del concepto de *masa efectiva* de los portadores, designadas habitualmente como m_e^* y m_h^*, que ya introdujimos en el capítulo anterior. En la Tabla 18.1, puede encontrar el valor de las masas efectivas relativas de electrones y de huecos de algunos semiconductores de interés. (Las masas efectivas de los portadores de un semiconductor se determinan mediante ensayos ciclotrónicos, tal como se describió en la Nota 17.6).

Tabla 18.1. Masas efectivas relativas de electrones y de huecos de algunos semiconductores.

Material	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e
C (diamante)	0.20	0.25
Ge	0.12	0.30
Si	0.26	0.39
Sn (gris)	0.02	0.3

Puesto que en un semiconductor existen dos tipos de portadores de carga (electrones libres y huecos), la expresión de la conductividad que se propuso para los conductores debe ser modificada para que incluya un término que tenga en cuenta la contribución a la corriente del movimiento de los huecos. Expresaremos, pues, la conductividad como:

$$\sigma = en\mu_e + ep\mu_h \qquad (18.2)$$

donde n y p son las concentraciones de electrones y de huecos y los parámetros μ_e y μ_h son sus respectivas movilidades. La magnitud de μ_h es siempre menor que μ_e para los semiconductores. Esta es la razón por la que se prefieren los dispositivos electrónicos basados predominantemente en la conducción por electrones y no por huecos. En la Tabla 18.2, puede encontrarse el valor de las movilidades de los portadores en distintos materiales semiconductores de interés tecnológico.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 18.2. Movilidades de electrones y de huecos en distintos materiales semiconductores.

Material	μ_e (m²/(V·s))	μ_h (m²/(V·s))
C (diamante)	0.1800	0.1400
Ge	0.3800	0.1820
Si	0.1400	0.0480
Sn (gris)	0.2500	0.2400

Las propiedades eléctricas de los semiconductores son extremadamente sensibles a la presencia de impurezas, incluso en cantidades minúsculas. En el silicio, por ejemplo, la presencia de un átomo de impureza por cada millón de átomos de silicio altera drásticamente la conductividad del material. Cuando las características eléctricas están determinadas por los átomos de impurezas presentes, entonces, se dice que el **semiconductor** es **extrínseco**; de **tipo n** si las impurezas aportan electrones extras (**impurezas donadoras** o **donantes**) o de **tipo p** si las impurezas aportan huecos extras, esto es, defecto de electrones (**impurezas aceptoras**). Lea la Nota 18.2 para saber cómo pueden introducirse los átomos de impurezas en el interior de un material.

Para el Si o el Ge, ambos del grupo 14 de la Tabla Periódica (es decir, con cuatro electrones de valencia), los elementos del grupo 15 (N, P, As, Sb, etc.) constituyen impurezas donadoras puesto que poseen cinco electrones en su nivel de valencia; de ellos, solo cuatro electrones intervendrán en los enlaces, mientras que el quinto quedará débilmente ligado al átomo de impureza. Una pequeña excitación térmica será suficiente para romper esta ligadura y hacer que el electrón sea completamente libre, con lo que el átomo de impureza quedaría cargado positivamente (Figura 18.3a). Lo verdaderamente importante es que la creación de este electrón de conducción extra no lleva aparejada la creación de un hueco.

Los elementos del grupo 13 (B, Al, Ga, In, etc.) constituyen impurezas aceptoras. Dado que estos elementos poseen únicamente tres electrones de valencia, solo pueden entablar con los átomos vecinos tres enlaces y no cuatro, como es propio de los átomos de silicio o de germanio. Quedará, pues, un enlace insatisfecho que representará una auténtica «tentación» para los electrones de los enlaces vecinos. Cuando uno de estos electrones es capturado, la impureza quedará con exceso de carga negativa, es decir, quedará ionizada negativamente. Como el enlace del que provino el electrón habrá quedado roto, se habrá originado así un hueco extra, cuya formación no ha llevado aparejada la de un electrón libre (Figura 18.3b).

Por último, conviene decir que tanto los semiconductores intrínsecos como los extrínsecos cumplen la denominada **ley de acción de masas**:

$$n \cdot p = n_i^2 \qquad (18.3)$$

Para los semiconductores intrínsecos, esta ley es una obviedad puesto que en ellos $n = p$. Para los semiconductores extrínsecos, esta ley ha de entenderse como la ecuación que rige el equilibrio entre las poblaciones de electrones y huecos en el semiconductor: si n o p aumenta, el otro debe disminuir[1].

Ejercicio resuelto 18.2

Determine cuál es la concentración de huecos en un semiconductor que contiene 10^{21} electrones de conducción por m³. Se sabe que el valor de la concentración de portadores intrínseca es igual a 10^{16} portadores/m³.

[1] Al igual que en Química, cuando una reacción está en equilibrio, la relación entre el producto de las concentraciones de los reactivos y el producto de las concentraciones de los productos es igual a una constante (la llamada *constante de equilibrio*) que solo varía con la temperatura. En el caso que nos ocupa, la reacción sería $e^- + h^+ \rightarrow$ *energía*, es decir, solo hay reactivos y el valor de la constante de equilibrio es n_i^2.

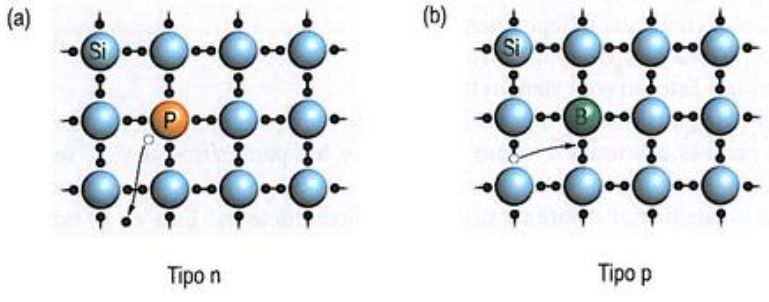


Figura 18.3. Representación esquemática bidimensional del efecto ocasionado por la presencia de impurezas en un cristal de silicio: (a) pentavalentes, como el fósforo, o (b) trivalentes, como el boro. Tras la ionización de dichas impurezas en (a), se habrá originado un electrón extra y, en (b), un enlace roto, esto es, un hueco extra.

18.1.2. Según el modelo de bandas

Para los semiconductores (también para los aislantes), la banda de valencia (BV) está completamente llena y no existen niveles permitidos vacíos en su borde superior. Para hacerse libres, los electrones deben superar el intervalo prohibido de energía y acceder a los primeros niveles de energía de la banda de conducción (BC). Esto es posible únicamente si se suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia entre estos dos niveles, o sea, E_{IP}, la energía del intervalo prohibido. Este proceso de excitación se muestra en la Figura 18.4.

En los semiconductores típicos, el intervalo prohibido tiene una amplitud de aproximadamente 1 eV. Cuanto mayor es el intervalo prohibido de energía, menor será la conductividad eléctrica a una determinada temperatura, porque menos electrones lograrán dar el «salto». Al aumentar la temperatura, se produce un aumento de la energía térmica disponible para la excitación de los electrones. Por consiguiente, más electrones serán promocionados a la banda de conducción, lo cual llevará aparejado un aumento de la conductividad.

Además, como cada electrón excitado desde la BV a la BC deja un hueco en la BV, se permite así la movilidad de los electrones dentro de la propia banda de valencia. Así pues, los huecos también contribuyen a la conducción. (Puede constatarse ahora la afirmación que hicimos anteriormente acerca de que las energías de electrones libres y huecos eran distintas).

De las observaciones anteriores resulta obvio que, al aumentar la temperatura, aumentará también la concentración de portadores, pues más electrones de la BV tendrán energía suficiente para promocionar a la BC. Como se demuestra en la Nota 18.3, la concentración intrínseca de portadores, n_i, puede calcularse mediante la expresión:

$$n_i = 4.829 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{m_e^*}{m_e} \cdot \frac{m_h^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{IP}}{2k_B T} \right) \quad \mathrm{m^{-3}} \tag{18.4}$$

donde E_{IP} es la energía del intervalo prohibido, y los cocientes m_e^*/m_e y m_h^*/m_e son las masas efectivas relativas de electrones y de huecos, respectivamente. ($k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV·K^{-1}).

¿En qué altera esta descripción la presencia de impurezas? Desde el punto de vista energético, la introducción de impurezas se traduce en la aparición de niveles de energía permitidos dentro del intervalo prohibido. Si las impurezas son *donantes* (semiconductor de *tipo n*), los niveles extras (llenos) poseen una energía E_d que los sitúa próximos a la BC, típicamente a unos 0.05 eV por debajo de su borde inferior, E_C (Figura 18.5a). Si las impurezas son *aceptoras* (semiconductor *tipo p*), los niveles extras vacíos poseen una energía E_a que los sitúa próximos a la BV, típicamente a menos de 0.1 eV por encima de su borde superior, E_V (Figura 18.5b).

Tanto si las impurezas son donantes como si son aceptoras, las energías de ionización son relativamente pequeñas, por lo que las impurezas son fácilmente ionizables térmicamente, esto es, se ionizan por simple acción de la temperatura. Cabe esperar, por tanto, que el número de impurezas ionizadas crezca con la temperatura y, con ello, el número de portadores mayoritarios. Nuestro objetivo ahora es conocer cuál es la concentración real de portadores en un semiconductor extrínseco. La cuestión no es inmediata y conviene ir despacio.

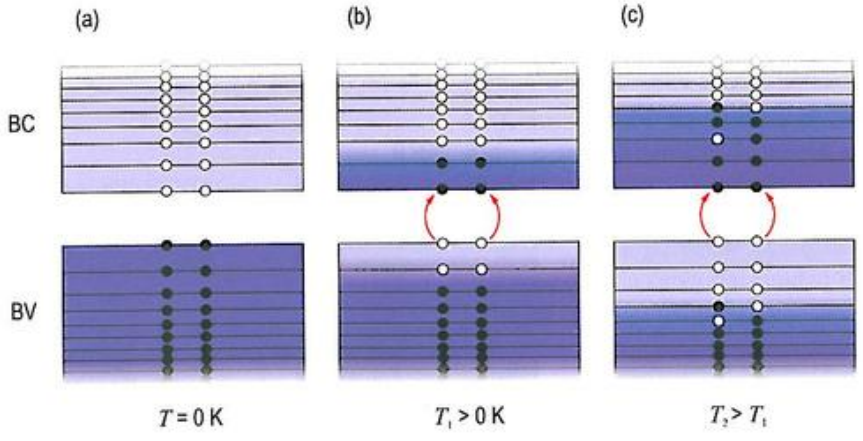


Figura 18.4. Explicación de la conducción desde el punto de vista del modelo de bandas. (a) Situación a 0 K. (b) Situación a $T > 0$ K: los electrones suficientemente energéticos de la BV son capaces de saltar la brecha que supone el intervalo prohibido y alcanzar la BC. (c) Situación a $T \gg 0$ K: como en la BC hay muchos estados vacíos, los electrones tendrán opciones de promocionar (cuando aumente su energía cinética).

© Ediciones Paraninfo

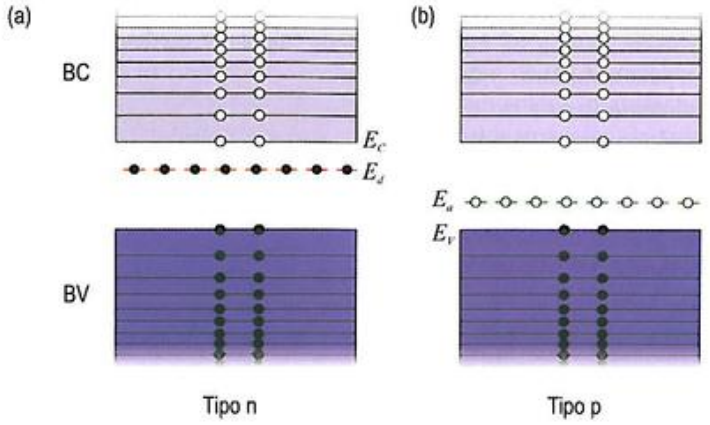


Figura 18.5. Representación esquemática del efecto que ocasiona la introducción de impurezas sobre la estructura de bandas, ya sean (a) de tipo donante o (b) de tipo aceptor. Como se ve, ambos tipos de impurezas producen un efecto similar: introducir niveles de energía permitidos en el intervalo prohibido.

18.1.3. Cálculo de la concentración de portadores

La temperatura tiene un doble efecto sobre la concentración de portadores de los semiconductores. Por un lado, con el aumento de temperatura, aumenta la energía de los electrones, por lo que, cada vez más, un mayor número de ellos podrán salvar la brecha prohibida. Por otro lado, en el caso de los semiconductores extrínsecos, el número de impurezas ionizadas también aumentará con la temperatura. La Figura 18.6 ilustra los procesos de ionización de los dos tipos de impurezas.

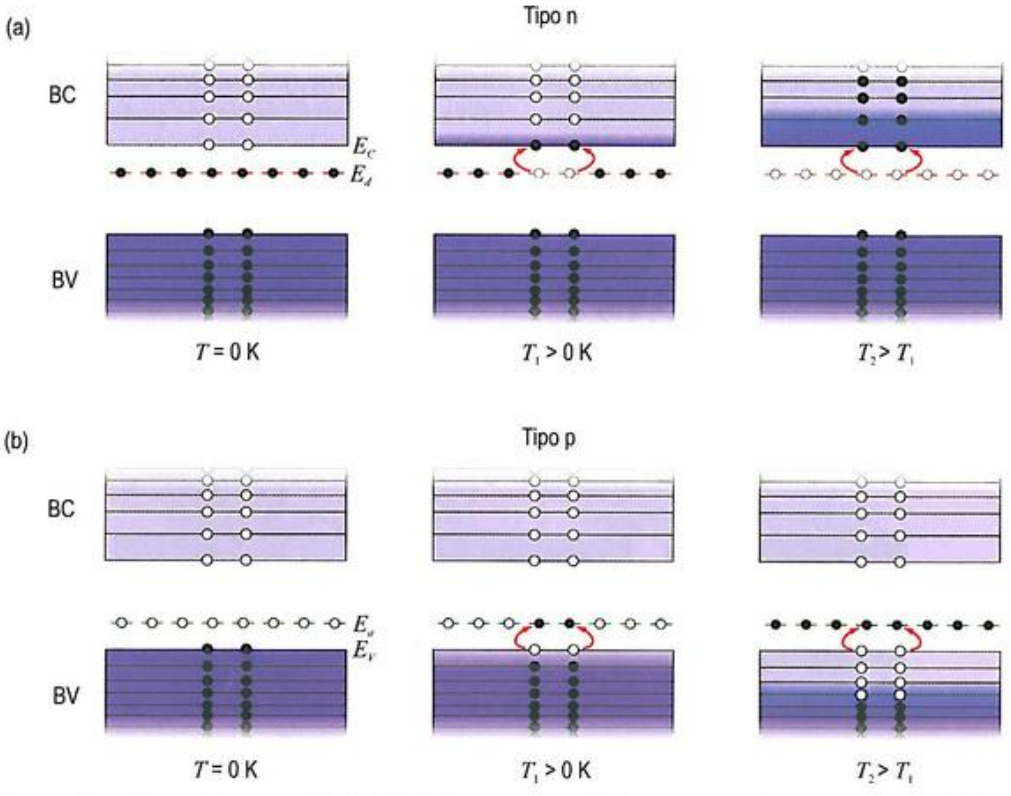


Figura 18.6. Secuencia que ilustra el proceso de ionización de impurezas a medida que aumenta la temperatura, desde el punto de vista del modelo de bandas, para: (a) un semiconductor tipo n, y (b) un semiconductor tipo p.

Es posible cuantificar el grado de ionización de las impurezas. Como se demuestra en la Nota 18.4, para las impurezas donantes, se cumplirá que la concentración de átomos ionizados a la temperatura T vendrá dada por:

$$N_d^+ = \frac{N_d}{1 + 2\exp\left(\frac{E_F - E_d}{k_B T}\right)} \qquad (18.5a)$$

donde N_d es el número total de impurezas donantes (ionizadas o no) por unidad de volumen, E_F es la energía del nivel de Fermi y E_d es el nivel energético de las impurezas donantes.

Una fórmula similar puede encontrarse para el número de impurezas aceptoras ionizadas (Nota 18.4). Si N_a es la concentración total de impurezas aceptoras (ionizadas o no) y E_a, el nivel energético de la impurezas aceptoras, entonces:

$$N_a^- = \frac{N_a}{1 + 4\exp\left(\frac{E_a - E_F}{k_B T}\right)} \qquad (18.5b)$$

Es posible que haya notado que, salvo por los factores 2 y 4 que aparecen en el denominador, las Expresiones (18.5) guardan cierta similitud con la función de distribución de Fermi. En efecto, como se demuestra en Nota 18.4, provienen de ella.

Tal vez se esté planteando si las Expresiones (18.5) satisfacen los límites esperables. Por ejemplo, para la impurezas donantes, ¿$N_d^+ \to 0$ cuando $T \to 0$? ¿$N_d^+ \to N_d$ cuando $T \to \infty$? La respuesta es afirmativa, pero el cálculo de dichos límites no es fácil puesto que E_F no es constante, sino que varía con la temperatura. Podrá contestar a esta pregunta, y calcular la posición de E_F, después de haber leído el Apartado 18.1.4. Por el momento, la Figura 18.7 muestra cómo aumenta el grado de ionización (N_d^+/N_d y N_a^-/N_a) con la temperatura.

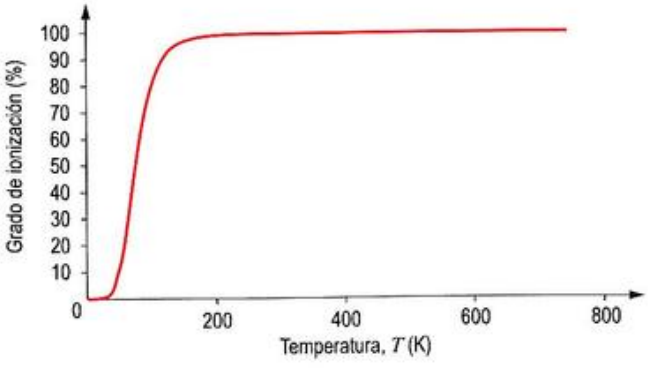


Figura 18.7. Variación del grado de ionización (los cocientes N_d^+/N_d o N_a^-/N_a, expresados en %) con la temperatura. Aunque las expresiones son ligeramente distintas, la forma de la representación prácticamente no varía.

En la Tabla 18.3 puede encontrar el valor de la energía de ionización de diferentes impurezas en distintos anfitriones. En general, debido al pequeño valor de las energías de ionización, a la temperatura ambiente (300 K), todas las impurezas donantes o aceptoras estarán completamente ionizadas.

Tabla 18.3. Energía de ionización (en eV) de diferentes impurezas en distintos anfitriones en semiconductores extrínsecos (A = aceptor y D = donante).

Dopantes	Anfitrión	
	Si	Ge
Al	0.067 (A)	0.010 (A)
As	0.054 (D)	0.013 (D)
B	0.045 (A)	0.010 (A)
Ga	0.072 (A)	0.011 (A)
P	0.045 (D)	0.012 (D)
Sb	0.039 (D)	0.0096 (D)

Ejercicio resuelto 18.3

En una muestra de silicio dopado con átomos de fósforo, calcule cuál será la fracción de impurezas ionizadas a temperatura ambiente (300 K). Se sabe que los niveles debidos a las impurezas están situados a 45 meV por debajo del borde inferior de la BC y que el nivel de Fermi está situado a 0.97 eV, contados desde el borde superior de la BV.

Datos: E_{IP} = 1.12 eV y k_B = 8.617·10^{-5} eV/K.

El proceso de ionización de las impurezas conlleva un aumento del número de portadores mayoritarios en el material. La pregunta sigue siendo: ¿cómo calcular el número real de estos? Introduciremos ahora el último elemento necesario para poder responder a esta cuestión: la *electroneutralidad*.

Consideremos un semiconductor uniformemente dopado, o sea, un semiconductor en el que en toda región el número de átomos de impurezas por unidad de volumen es el mismo. Para que dicho material presente la obligada *neutralidad de carga*, debe cumplirse que la concentración de carga, esto es, la carga por unidad de volumen, sea nula en todas las regiones del material:

$$[\text{carga}] = 0 = ep - en + eN_d^+ - eN_a^- \qquad (18.6)$$

por lo que:

$$p - n + N_d^+ - N_a^- = 0 \qquad (18.7)$$

© Ediciones Paraninfo

Podemos escribir esta ecuación en términos de un único tipo de portador. Haciendo uso de la *ley de acción de masas*, Expresión (18.3), se obtiene que $p = n_i^2/n$, e introduciendo esta expresión en la (18.7), se obtiene:

$$n^2 - (N_d^+ - N_a^-)n - n_i^2 = 0 \qquad (18.8)$$

Resolviendo esta ecuación cuadrática en n, obtenemos:

$$n = \tfrac{1}{2}(N_d^+ - N_a^-) + \sqrt{\tfrac{1}{4}(N_d^+ - N_a^-)^2 + n_i^2} \qquad (18.9a)$$

y, despejando de (18.7), se obtiene que $p = n - (N_d^+ - N_a^-)$, que al sustituir la expresión de n dada por la Expresión (18.9a), conduce a:

$$p = -\tfrac{1}{2}(N_d^+ - N_a^-) + \sqrt{\tfrac{1}{4}(N_d^+ - N_a^-)^2 + n_i^2} \qquad (18.9b)$$

En las Expresiones (18.9), se han descartado las soluciones alternativas que surgirían de considerar el signo negativo delante de la raíz. El descarte obedece a que la consideración del signo menos podría arrojar concentraciones de portadores negativas, lo que, obviamente, carece de sentido.

Considerando que a temperatura ambiente todas las impurezas se hallan completamente ionizadas, y teniendo en cuenta las situaciones típicas de dopado, es posible plantear algunas simplificaciones útiles, que se resumen en la Tabla 18.4.

Ejercicio resuelto 18.4

En una muestra de Si que ha sido dopada con 10^{20} átomos de boro por m³, calcule:

a) La concentración de portadores a 300 K.

b) La concentración de portadores a 470 K.

Datos: n_i(300 K) = 10^{16} portadores/m³ y n_i(470 K) = 10^{20} portadores/m³.

En el caso general, cuando no puede asegurarse la ionización total de las impurezas ni ninguna otra de las condiciones simplificadoras, el problema se complica porque es necesario conocer la ubicación del nivel de Fermi para poder conocer los valores de p y n. (Fíjese que, en las Expresiones (18.9), intervienen N_d^+ y N_a^-, cuyo cálculo se realiza a través de las Expresiones (18.5), en las que interviene el valor de E_F).

Tabla 18.4. Situaciones prácticas de los materiales semiconductores. En todos los casos, se supone ionización completa de las impurezas, esto es, que $N_d^+ \approx N_d$ y $N_a^- \approx N_a$.

Situación	Requisitos	Ecuaciones simplificadas	Comentarios
Semiconductor intrínseco	$N_d = N_a = 0$	$n = n_i$ $p = n_i$	Se obtienen los resultados esperados: las ecuaciones son consecuentes.
Semiconductor compensado	$N_d = N_a \neq 0$	$n = n_i$ $p = n_i$	El semiconductor actúa como intrínseco, pese a estar dopado. Esto es posible porque están presentes impurezas donantes y aceptoras en igual concentración, de modo que su efecto se compensa.
Semiconductor débilmente dopado	$n_i \gg \lvert N_d - N_a \rvert$	$n \approx n_i$ $p \approx n_i$	Como n_i aumenta con la temperatura, la condición es más fácil de cumplir cuanto más elevada sea la temperatura (de hecho, todos los semiconductores se vuelven intrínsecos a temperaturas suficientemente altas).
Semiconductor fuertemente dopado n⁺	$N_d - N_a \approx N_d \gg n_i$	$n \approx N_d$ $p \approx n_i^2/N_d$	Dado que $n \gg p$, la conductividad del material se puede aproximar a $\sigma \approx en\mu_e$, que es la expresión típica de un conductor metálico. Así pues, los materiales semiconductores pueden llegar a tener un comportamiento típicamente conductor siempre que reciban un fuerte dopado con impurezas donantes.
Semiconductor fuertemente dopado p⁺	$N_a - N_d \approx N_a \gg n_i$	$p \approx N_a$ $n \approx n_i^2/N_a$	Dado que $p \gg n$, la conductividad del material puede aproximarse como $\sigma \approx en\mu_h$.

18.1.4. Posición del nivel de Fermi

A diferencia de lo que ocurría con los conductores, el nivel de Fermi no representa para los semiconductores la máxima energía de los electrones en el cero absoluto. Sí sigue siendo válida la definición general, según la cual *la energía de Fermi (o nivel de Fermi) es la energía para la que la probabilidad de ocupación vale ½.*

De acuerdo con esta definición, en un semiconductor intrínseco y a una temperatura cualquiera, el nivel de Fermi, que denominaremos E_i, debe estar situado en las proximidades de la mitad de la banda prohibida. La situación es más fácil de entender a 0 K: entonces, la probabilidad de ocupación de los estados de la BV es 1, mientras que la probabilidad de ocupación de la BC es 0. Parece lógico entonces que la probabilidad de ocupación sea ½ (que es lo que marca la posición de E_i) justo en la mitad del intervalo prohibido. La situación apenas cambia a medida que la temperatura se aleja del cero absoluto, porque el número de estados vacíos que se originan en la BV es igual al de estados ocupados en la BC. Podemos precisar matemáticamente la posición real. Tal como se demuestra en la Nota 18.3, para los semiconductores intrínsecos, el nivel de Fermi, E_i, se calcula como:

$$E_i = E_V + \frac{1}{2}E_{IP} + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \qquad (18.10)$$

Esta expresión señala que la desviación del centro de la banda prohibida viene dada por el factor $\frac{3}{4}k_B T \ln(m_h^*/m_e^*)$. Si se admite que la temperatura no es muy alta y que $m_e^* \approx m_h^*$, ese factor es despreciable respecto al primer término y, por tanto:

$$E_i \approx E_V + \frac{1}{2}E_{IP} \qquad (18.11)$$

tal como habíamos supuesto.

La situación es bien diferente para los semiconductores extrínsecos. Un semiconductor tipo n debe tener el nivel de Fermi por encima de la mitad de la banda prohibida, pues en este semiconductor son más probables los electrones en la BC que los huecos en la BV. Del mismo modo, un semiconductor de tipo p, tendrá situado E_F por debajo de la mitad de la banda prohibida. Pero ¿es posible determinar exactamente dónde se ubica el nivel de Fermi?

Tal como se demuestra en la Nota 18.3, para los semiconductores extrínsecos, conocida la concentración del portador mayoritario (n o p), es posible calcular la posición del nivel de Fermi para los tipos n y p mediante las expresiones:

$$E_F = E_i + k_B T \ln(n/n_i) \qquad (18.12a)$$

$$E_F = E_i - k_B T \ln(p/n_i) \qquad (18.12b)$$

Fíjese que estas dos expresiones son equivalentes puesto que $np = n_i^2$. Es sencillo comprobar, además, que ambas expresiones son también válidas para un semiconductor intrínseco.

Para analizar la variación con la temperatura, se ha de tener presente que tanto n_i como E_i varían con la temperatura, de acuerdo con las Expresiones (18.4) y (18.10), respectivamente. En la Figura 18.8a, se muestra cómo asciende ligeramente con la temperatura el nivel E_i. En la Figura 18.8b, se muestra cómo varía E_F con la temperatura para un semicon-

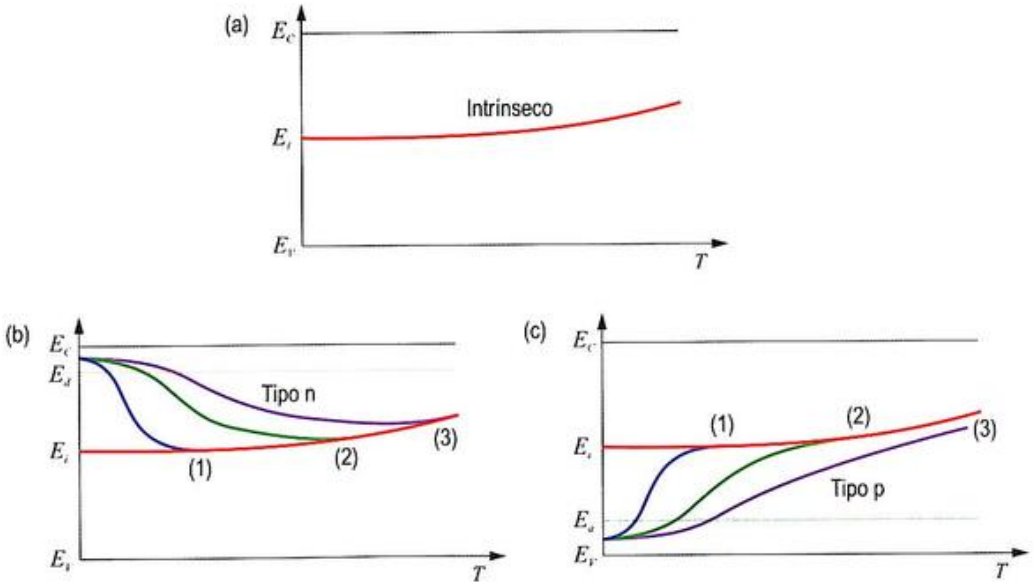


Figura 18.8. Posición del nivel de Fermi en: (a) un semiconductor intrínseco, (b) un semiconductor extrínseco de tipo n y (c) un semiconductor extrínseco de tipo p. En (b) y (c), las curvas (1), (2) y (3) se han trazado considerando un nivel creciente de dopado.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

ductor extrínseco de tipo n. El nivel de Fermi se sitúa a 0 K a mitad de distancia entre el nivel de impurezas (E_d) y el borde inferior de la BC, E_C (la razón es similar a la que explica por qué E_i está situado en la mitad de la banda prohibida). A medida que aumenta la temperatura y una vez ionizadas todas las impurezas dopantes, E_F disminuye para acercarse a la curva de E_i a altas temperaturas. Esta tendencia puede entenderse si se considera que, a altas temperaturas, todos los átomos de impurezas ya se han ionizado y, en consecuencia, la concentración de portadores de carga estará regida por los procesos de generación térmica de pares electrón-hueco, es decir, el semiconductor extrínseco se comporta como uno intrínseco a medida que aumenta la temperatura. Claramente, esta tendencia ocurre a temperaturas más altas a medida que se aumenta la concentración de dopantes, ya que, para que los portadores extrínsecos (los generados por las impurezas ionizadas) dejen de ser mayoritarios, habrá que incrementar muchísimo el número de portadores intrínsecos, lo que solo se conseguirá a temperaturas muy altas (la curva **(1)** en la Figura 18.8b se ha trazado para una concentración de impurezas menor que la de la curva **(2)**, y esta, a su vez, para una concentración de impurezas menor que la de la curva **(3)**).

Un estudio similar para el caso de un semiconductor tipo p nos llevaría a unas conclusiones similares: la posición del nivel de Fermi se encuentra inicialmente entre E_a y E_V y se aproxima a la de E_i para altas temperaturas (Figura 18.8c).

Digamos, para terminar, que las Expresiones (18.12) muestran cómo calcular el nivel de Fermi, suponiendo conocidas las concentraciones de portadores. Estas pueden calcularse a partir de las Expresiones (18.9), (18.4) y (18.5). Son estas últimas la que complican el problema pues, en ellas, interviene el nivel de Fermi, que es nuestro objetivo. Se tiene, pues, un círculo vicioso que solo es posible resolver mediante procedimientos numéricos iterativos que calculen sucesivamente las concentraciones de portadores y el nivel de Fermi. El Ejercicio resuelto 18.5 describe con detalle el procedimiento a seguir.

Ejercicio resuelto 18.5

Represente las curvas que describen la concentración de portadores en función de la temperatura para una muestra de silicio dopada con: (a) 10^{23} átomos de P/m³ y (b) 10^{23} átomos de B/m³.

Datos: E_{IP} = 1.12 eV, E_d = 1.081 eV y E_a = 0.045 eV.

Ejercicio resuelto 18.6

Demuestre que N_d^+ y N_a^- tienden a 0 cuando $T \to 0$ y que tienden a N_d y N_a, respectivamente, a temperaturas muy altas.

18.1.5. Dependencia térmica de la conductividad

Si la dependencia térmica de la conductividad de los conductores ya fue un asunto espinoso —que históricamente causó no pocos quebraderos de cabeza—, para los semiconductores, el problema es aún más complejo y es claramente diferente en el caso de semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Semiconductores intrínsecos

Según se desprende de la Expresión (18.4), la concentración de portadores en un semiconductor intrínseco aumenta drásticamente al aumentar la temperatura, debido a que los electrones son más energéticos y son más los que pueden saltar el intervalo prohibido. Matemáticamente, podemos expresarlo como $n_i \propto T^{\frac{3}{2}} \exp(-E_{IP}/(2k_BT))$. Por otro lado, los valores de las movilidades de los portadores también dependen de la temperatura. Las movilidades disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura, como consecuencia de la mayor dispersión provocada por el aumento de las vibraciones térmicas de los átomos. Si, en los conductores, $\mu \propto T^{-1}$, en los semiconductores, debido al enlace covalente, la movilidad viene dada por $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$ (ya advertimos en el Capítulo 17 que se haría esta comparación).

La dependencia térmica de la conductividad puede obtenerse de modo sencillo empleando el modelo de Drude, que analizamos en el capítulo anterior, pero incorporando en él las masas efectivas. El razonamiento es el siguiente: la movilidad de los electrones vendría dada por $\mu_e = e\tau/m_e^*$, y como $\tau = \ell/v_T$, entonces, $\mu_e = e\ell/(m_e^* v_T)$. Como, según el modelo de Drude, $\ell \propto T^{-1}$ y $v_T \propto T^{\frac{1}{2}}$, se deduce que $\mu_e \propto T^{-\frac{3}{2}}$, como queríamos demostrar. Pero ¿por qué es válido suponer aquí que $v_T \propto T^{\frac{1}{2}}$ y, en cambio, no lo era en el caso de los metales? La razón es que, en un semiconductor intrínseco, para $T > 0$, los electrones que hay en la BC son pocos, por lo que el principio de exclusión no representa ninguna limitación importante y todos pueden participar en la conducción. Puede decirse que, en este caso, el *gas electrónico* sí se comporta como un *gas ideal*; por lo que se denomina *no degenerado*. Recuerde que en el caso de los conductores, sin embargo, no todos los electrones contribuyen a la conducción, sino solo aquellos que se encuentran cerca del nivel de Fermi por imperativo del principio de exclusión (el *gas electrónico* es *degenerado*). Lo mismo puede decirse en relación a los huecos.

Con todo, la situación es tal que la dependencia térmica de la conductividad será puramente exponencial porque:

$$\sigma = en_i(\mu_e + \mu_h) \propto T^{\frac{3}{2}}T^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{IP}}{2k_BT}\right) \qquad (18.13)$$

por lo cual, la conductividad podrá expresarse como:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{IP}}{2k_BT}\right) \qquad (18.14)$$

donde σ_0 es una constante independiente de la temperatura[2]. La Figura 18.9 muestra la dependencia de σ con T.

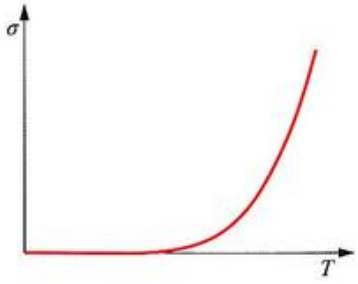


Figura 18.9. Variación exponencial de la conductividad eléctrica con la temperatura en un semiconductor intrínseco.

Esta fuerte dependencia de la conductividad con la temperatura hace de los semiconductores intrínsecos unos excelentes candidatos para sensores térmicos (*termistores*) pues pequeñas variaciones de temperatura se traducen en grandes cambios en la conductividad.

Adviértase, además, que el comportamiento que describe la Expresión (18.14) es cualitativamente contrario al de los metales; para un conductor, el aumento de temperatura se traducía en una reducción de la conductividad. (La dependencia, no obstante, era bien distinta pues $\sigma \propto T^{-1}$). En un conductor, el número de electrones libres (los portadores de corriente) es enormemente grande y no cambia apenas con la temperatura. Sin embargo, el aumento de esta acarrea una mayor vibración de los iones del cristal, que se traduce en una disminución del tiempo medio entre colisiones de los electrones. Como resultado de ello, la conductividad eléctrica disminuye. En un semiconductor, aunque la vibración de los átomos también aumenta al hacerlo la temperatura, y con ello su capacidad de perturbación de los portadores de corriente, este efecto, sin embargo, se ve eclipsado por el notable incremento de portadores que el aumento de la temperatura provoca. Tal es este efecto, que la conductividad crece (y fuertemente), en lugar de decrecer.

Semiconductores extrínsecos

La situación es bastante más compleja en los semiconductores dopados (extrínsecos) por dos razones: (1) porque la concentración y movilidad de los portadores varían con la temperatura de modo diferente según el rango de esta, y (2), porque la movilidad de los portadores no solo varía con la temperatura (debido a las vibraciones de los átomos del cristal), sino también con la cantidad de átomos de impurezas, fundamentalmente las ionizadas. Describiremos primeramente la dependencia con la temperatura de la concentración de portadores, para lo que puede ayudar la Figura 18.10, donde se muestra el caso de un semiconductor tipo n.

[2] Llama la atención que en el argumento de la exponencial, la energía de activación sea $E_{IP}/2$ y no E_{IP} como podría pensarse inicialmente para un proceso que implica excitación térmica a través de una franja prohibida E_{IP}. Pero ¡así son las cosas!

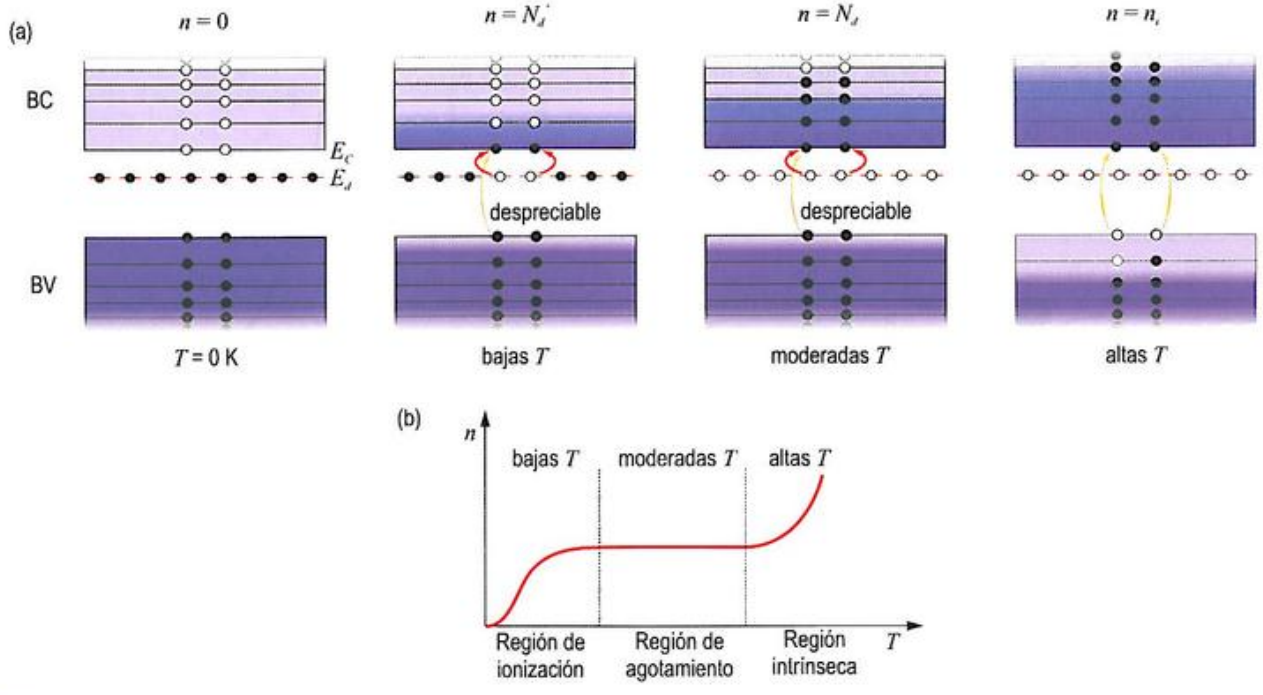


Figura 18.10. (a) Representación esquemática de la promoción de electrones para diferentes temperaturas en un semiconductor tipo n. (b) Como consecuencia de dichas promociones, la concentración de portadores muestra diferentes comportamientos en función de la temperatura.

© Ediciones Paraninfo

A temperaturas bajas (entre el cero absoluto y la temperatura ambiente), la concentración de portadores mayoritarios crece como consecuencia de la progresiva ionización de los átomos de impurezas. A temperaturas moderadas (en torno a la temperatura ambiente y algo superiores), todas las impurezas estarán ya ionizadas, por lo que la concentración de portadores no podrá seguir creciendo, se agotará y se estabilizará. Cuando las temperaturas son muy elevadas, los electrones tienen energía suficiente para saltar de banda a banda, con lo cual el comportamiento será idéntico al de un semiconductor intrínseco.

Afortunadamente, para el Si y con los grados de dopado habituales en los dispositivos electrónicos, la concentración de portadores es relativamente estable en las proximidades de la temperatura ambiente. El Ge, sin embargo, supera la región de agotamiento y se convierte en intrínseco a temperaturas muy próximas a la ambiente, lo que conlleva fuertes cambios de la conductividad. Los primeros radiotransistores fabricados con germanio tenían el gravísimo inconveniente de que dejaban de funcionar cuando la temperatura aumentaba ligeramente o se exponían al sol. Esta fue la razón por la que se abandonó la tecnología basada en el germanio y se inició la actual era del silicio.

Por otro lado, las movilidades de los portadores también dependen de la temperatura. Simplificando mucho, podemos decir que, a temperaturas bajas, la dispersión de los portadores está dominada por las *impurezas ionizadas* (esto es, *cargadas*), que puede demostrarse que introducen una dependencia del tipo $\mu \propto T^{\frac{3}{2}}$. En cambio, a temperaturas muy altas, la dispersión debida a las *vibraciones térmicas* de los átomos del cristal se convierte en dominante y el comportamiento se torna claramente, al igual que en los semiconductores intrínsecos, del tipo $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$. Fíjese que solo nos referimos al efecto de las impurezas ionizadas, pues la perturbación que ocasionan las impurezas no ionizadas es sensiblemente menor y puede despreciarse. La Figura 18.11 ilustra el efecto de las impurezas ionizadas sobre el movimiento de los portadores.

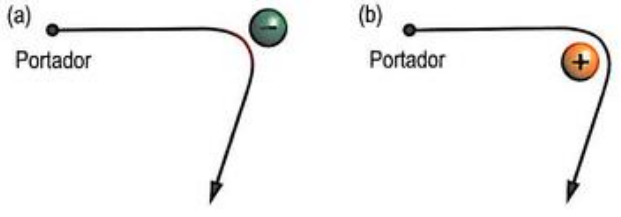


Figura 18.11. Dispersión de un portador (electrón o hueco) provocada por (a) una impureza ionizada aceptora y (b) una impureza ionizada donante. El efecto es similar, independientemente del signo de la carga del portador y de la impureza.

Considerando ahora una expresión similar a la que conducía a la regla de Matthiessen para los metales, Expresión (17.28) y que $\mu \propto \tau$, podemos decir que la movilidad total debería cumplir $\mu^{-1} = \mu_I^{-1} + \mu_V^{-1}$, donde el subíndice I alude a las impurezas y el V, a las vibraciones térmicas. Asumiendo, como hemos señalado antes, que $\mu_I = aT^{\frac{3}{2}}$ y que $\mu_V = bT^{-\frac{3}{2}}$, la relación anterior nos lleva a que:

$$\mu = \left(\frac{1}{aT^{\frac{3}{2}}} + \frac{1}{bT^{-\frac{3}{2}}} \right)^{-1} \qquad (18.15)$$

En la Figura 18.12a se describe esta situación. Los intervalos en los que dominan una u otra dependencia vienen supeditados por los valores concretos de las constantes a y b.

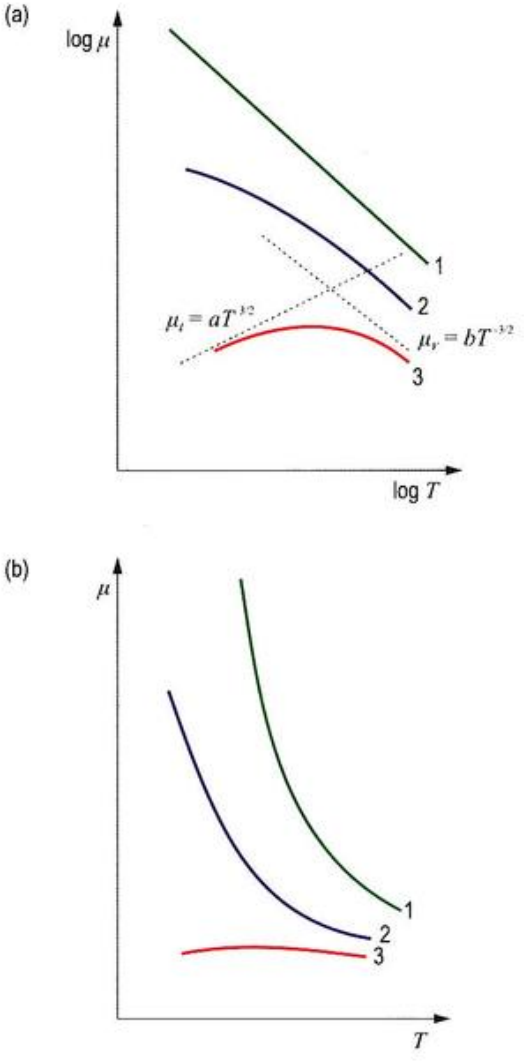


Figura 18.12. (a) Variación de la movilidad por efecto conjunto de la temperatura (vibraciones térmicas) y del nivel de dopado (impurezas ionizadas): la curva 1 corresponde a una muestra pura, las muestras 2 y 3 están dopadas (la 3 en mayor grado). Para la curva 3, se representan las contribuciones μ_V y μ_I y la suma obtenida mediante la Expresión (18.15). (b) La misma información representada en un gráfico sin ejes logarítmicos (nótese que el aspecto cambia considerablemente).

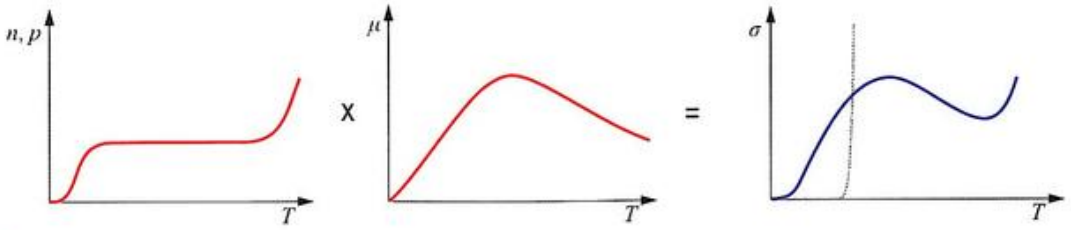


Figura 18.13. En los semiconductores extrínsecos, la dependencia térmica de la conductividad eléctrica resulta del producto de las dependencias de la concentración de portadores y de la movilidad. La variación de la conductividad con la temperatura puede parecer importante, pero resulta insignificante si se compara con la que experimenta un semiconductor intrínseco (línea punteada). Ninguna de las representaciones utiliza ejes logarítmicos.

Considerando conjuntamente la dependencia térmica de la concentración y la movilidad de portadores, la variación de la conductividad eléctrica será la mostrada en la Figura 18.13.

Las movilidades de los electrones y de los huecos no solo varían con la temperatura, también dependen del nivel de dopado. A diferencia de lo que sucede con las concentraciones de portadores, que, de acuerdo con las Expresiones (18.9), dependen de la *diferencia* entre las concentraciones de donantes y de aceptores, las movilidades dependen de la *suma* de las concentraciones de donantes y aceptores. Una forma sencilla de introducir esta dependencia es definiendo la constante a que aparece en la expresión de μ_l, de modo que:

$$\mu_l = \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N^{\alpha}} \qquad (18.16)$$

donde N representa el dopado neto $(N = N_d^+ + N_a^-)$ y α es un parámetro de ajuste. (Nótese que si $N = 0$, entonces la movilidad sería infinita y no aportaría contribución alguna a la suma $\mu^{-1} = \mu_l^{-1} + \mu_V^{-1}$).

Desafortunadamente, el ajuste de los datos empíricos de la conductividad de semiconductores dopados con la Expresión (18.15), haciendo $a = N^{-\alpha}$, a menudo, arroja resultados muy pobres, que fuerzan la utilización de exponentes muy diferentes del valor nominal de 3/2. Realmente, no se dispone hoy en día de un modo satisfactorio de calcular teóricamente dichos exponentes. Como resultado de este atolladero, se han propuesto otras expresiones alternativas, todas ellas empíricas, para describir las dependencias reales de las movilidades con el dopado y la temperatura. Una de las más extendidas es la propuesta por Arora, según la cual:

$$\mu = \mu_{min} + \frac{\mu_{máx} - \mu_{min}}{1 + (N/N_r)^{\alpha}} \qquad (18.17)$$

donde, nuevamente, N es el dopado neto $(N = N_d^+ + N_a^-)$ y μ_{min}, $\mu_{máx}$, N_r y α son parámetros de ajuste, que varían con la temperatura. Si g representa a cualquiera de los parámetros anteriores, su dependencia térmica se calcula como $g = g_0(T/300)^{\gamma}$, donde T es la temperatura absoluta y g_0 y γ son parámetros de ajuste. El Ejercicio resuelto 18.7 muestra cuál es el modo de trabajo con este tipo de ecuaciones.

Ejercicio resuelto 18.7

Se ha encontrado que la movilidad de los portadores en el silicio puede calcularse en función de la temperatura y del nivel de dopado $(N = N_a + N_d)$ a través de las siguientes expresiones:

$$\mu_e(N,T) = 88 \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{0.57} + \frac{7.8 \cdot 10^8 T^{-2.33}}{1 + 6.983 \cdot 10^{-18} \cdot N \cdot (T/300)^{-2.254}} \ \mathrm{cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$\mu_h(N,T) = 54.3 \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{0.57} + \frac{1.35 \cdot 10^8 T^{-2.23}}{1 + 3.745 \cdot 10^{-18} \cdot N \cdot (T/300)^{-2.254}} \ \mathrm{cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$$

a) Trace con una hoja de cálculo la familia de curvas que muestran la variación de la movilidad con la temperatura (entre -50 y 200 °C) para distintos grados de dopado (10^{14}, 10^{16}, 10^{17}, 10^{18} y 10^{19} $\mathrm{cm^{-3}}$) y ambos tipos de portadores.

b) Dibuje las curvas de variación de las movilidades de los dos portadores en función del grado de dopado, a temperatura ambiente.

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 18.8

Se dispone de una muestra de silicio puro con forma de disco cilíndrico de 1 cm de radio y 0.1 cm de grosor. Calcule:

a) La resistencia eléctrica de la muestra, en la dirección del eje del disco, a la temperatura de 300 K.

b) La conductividad a la temperatura de 473 K.

c) El número de átomos de Si por cada átomo de boro tras el dopado, si la muestra ha sido dopada con $1.4 \cdot 10^{13}$ átomos de boro por cm^3. (Indique en qué tipo de semiconductor se ha convertido).

d) La resistividad eléctrica de la muestra dopada a la temperatura de 300 K.

Datos: $n_i(300\ K) = 10^{16}\ m^{-3}$, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $\mu_e = 0.140\ m^2/(V \cdot s)$, $\mu_h = 0.048\ m^2/(V \cdot s)$, $E_{iP} = 1.12$ eV, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K, M(Si) = 28.09 g/mol y δ(Si) = 2.33 g/cm³.

18.1.6. Otros factores que afectan a la conductividad

Quizá pueda sorprender el hecho de que no hayamos abordado la cuestión de si la conductividad eléctrica se ve mermada por la presencia de otros defectos como límites de grano, dislocaciones, etc., tal como sucedía con los conductores. En efecto, así sucede. De hecho, su presencia es tan erráticamente perturbadora que haría prácticamente inviable la fabricación de los dispositivos electrónicos. Los materiales semiconductores empleados en la tecnología electrónica no solo son de una pureza singular, sino que, además, son monocristalinos, es decir, sin límites de grano, y con casi ausencia total de dislocaciones. Solo así la respuesta de los dispositivos es predecible. A continuación, analizaremos más detalladamente por qué estos defectos suponen un problema.

Límites de grano

Los límites de grano, y los enlaces rotos que necesariamente contienen, son auténticas trampas para electrones y huecos, y también para átomos de impurezas de un amplio rango de tamaños. En todos los casos, los límites de grano normalmente hacen disminuir las concentraciones de portadores de su entorno, por lo que adquieren carga eléctrica neta. Ello supone que, a cada lado del límite de grano, existirá una zona empobrecida de portadores que, por estar cargada, ejercerá, además, atracción o repulsión sobre el resto de los portadores del material. De modo que, en los semiconductores, los límites de grano constituyen barreras más eficaces que en los conductores, lo que se traduce en una reducción de la movilidad global de los portadores. Es por ello que, si estamos interesados en fabricar dispositivos con respuesta rápida, se debe evitar la presencia de límites de grano, pues enlentecen a los portadores y, con ello, a la velocidad del propio dispositivo (la velocidad de conmutación, por ejemplo, si se tratase de un transistor).

Dislocaciones

Las dislocaciones, y en particular los enlaces rotos que provocan, también pueden actuar como trampas de portadores. Además, pueden provocar la precipitación de las impurezas metálicas que contenga el material, lo que puede alterar la población local de portadores.

Vacantes

Los enlaces rotos provocados por las vacantes también atrapan portadores, que necesitarán una energía superior a la de sus vecinos para liberarse y moverse libremente. De este modo, las vacantes que han atrapado un portador adquieren un exceso de carga, por lo que actúan de modo similar a las impurezas introducidas de forma intencionada, alterando la posición del nivel de Fermi y la concentración de portadores de forma descontrolada.

Impurezas no intencionadas

La presencia de impurezas de carbono y de oxígeno resulta especialmente perniciosa. El carbono se introduce como una impureza sustitutiva en el silicio (ambos tetravalentes), y su efecto perturbador reside en el poderoso enlace que establecen con sus vecinos, que dificulta la generación de portadores.

En el caso del oxígeno, la impureza es de tipo intersticial y, en un semiconductor de Si, su efecto pernicioso radica en que puede forzar la precipitación de fase SiO_2 (sílice). Incluso en pequeñas cantidades, los precipitados de SiO_2 producen un cambio de volumen que somete a compresión a los átomos de silicio del entorno. Para liberar esfuerzos, se desencadena la formación de lazos de dislocaciones que interfieren el movimiento de los portadores. El caso del oxígeno es especialmente delicado porque cantidades tan pequeñas como 10 ppm (partes por millón) pueden producir grandes alteraciones.

La impurificación por oxígeno puede deberse a una atmósfera no controlada adecuadamente, pero también puede provenir del propio crisol donde es fundido el silicio.

Como puede constatarse en la Adenda de este capítulo, para la obtención de Si monocristalino, silicio policristalino ha de fundirse en un crisol de SiO_2, que puede contaminarlo con oxígeno. No obstante, cabe decir que concentraciones mucho menores de oxígeno ($\ll$ 10 ppm) resultan beneficiosas porque favorecen la eliminación por precipitación, en estado fundido, de las impurezas metálicas.

18.1.7. Corriente eléctrica de difusión

Hasta ahora, hemos supuesto que el dopado del material semiconductor era uniforme, esto es, que en su interior no existían variaciones de la concentración de impurezas (ni tampoco, por tanto, de portadores). Cuando los dopados no son uniformes, existen gradientes —intencionados o no— y se producen inevitablemente flujos difusivos.

Ya vimos en el Capítulo 7 que la difusión en estado sólido es un proceso por el cual ciertas partículas tienden a dispersarse o a redistribuirse como resultado de un movimiento térmico cuasierrático, del que resulta un desplazamiento neto desde las regiones de alta concentración de partículas hacia regiones de baja concentración. Si el proceso de difusión no se ve impedido, terminará produciendo una distribución uniforme de partículas. (Quede claro que la causa del mecanismo es el movimiento térmico, y no la posible repulsión entre partículas).

Dentro de los semiconductores, las únicas partículas libres son los electrones y los huecos; los átomos también pueden moverse, pero en una escala de tiempo mucho más lenta. Como los portadores están cargados, el flujo difusivo de estas especies originará también corrientes eléctricas, tal como se ilustra en la Figura 18.14.

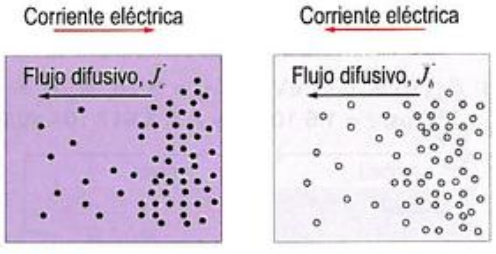


Figura 18.14. Representación esquemática del mecanismo de difusión de electrones y de huecos a escala macroscópica. Debido al signo negativo de la carga del electrón, el flujo difusivo de este tiene sentido contrario al de la corriente eléctrica que produce.

De acuerdo con la *primera ley de Fick*, Expresión (7.11), el flujo difusivo de electrones y de huecos vendrá dado por:

$$J_e = -D_e \,\mathrm{grad}(n) \qquad (18.18a)$$

$$J_h = -D_h \,\mathrm{grad}(p) \qquad (18.18b)$$

donde las constantes de proporcionalidad D_e y D_h son las difusividades de electrones y de huecos, respectivamente. Puesto que cada electrón porta una carga $-e$ y cada hueco, otra $+e$, las densidades de corriente que estos flujos originan vendrán dadas, sencillamente, por:

$$\mathcal{J}_e = +eD_e \,\mathrm{grad}(n) \qquad (18.19a)$$

$$\mathcal{J}_h = -eD_h \,\mathrm{grad}(p) \qquad (18.19b)$$

Así pues, en materiales semiconductores *no uniformemente dopados*, la densidad de corriente neta de cada portador será el resultado de la suma de la contribución debida al campo eléctrico (*corriente de arrastre*), y la originada por el flujo difusivo (*corriente de difusión*):

$$\mathcal{J}_e = e\mu_e n\mathcal{E}_0 + eD_e \,\mathrm{grad}(n) \qquad (18.20a)$$

$$\mathcal{J}_h = e\mu_h p\mathcal{E}_0 - eD_h \,\mathrm{grad}(p) \qquad (18.20b)$$

La densidad de corriente total será, lógicamente, la suma de la contribución de ambos portadores, esto es, $\mathcal{J} = \mathcal{J}_e + \mathcal{J}_h$.

Por fortuna, las magnitudes *difusividad* y *movilidad* están interrelacionadas mediante una ecuación (Nota 18.5) que se conoce como **relación de Einstein**[1] y es la siguiente:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{k_B T}{e} \qquad (18.21)$$

(Recuerde que como $[D] = \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$ y $[\mu] = \mathrm{m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$, el cociente $[D/\mu] = \mathrm{V}$, que son, precisamente, las dimensiones del miembro derecho: $[k_B T/e] = \mathrm{J/C} = \mathrm{V}$).

18.2. Uniones semiconductoras

Aunque no es misión de un libro como este analizar la multitud de dispositivos electrónicos que los semiconductores han hecho posible, la descripción del comportamiento de estos materiales quedaría sesgada si no se estudiase, al menos, qué sucede cuando se unen dos semiconductores extrínsecos de distinto tipo, y los dos dispositivos básicos basados en esta unión (diodos y transistores bipolares).

18.2.1. Recombinación de pares

La Expresión (18.3), según la cual el producto de las concentraciones de portadores $n \cdot p$ es constante si la temperatura no varía (recuerde que $n_i = n_i(T)$), (tiene un significado bastante profundo. Imaginemos, por ejemplo, una muestra uniformemente dopada, en equilibrio a la temperatura T_1, que es enfriada bruscamente hasta la temperatura T_2. A la nueva temperatura, el material se encontrará fuera de equilibrio y sus concentraciones de portadores estarán en exceso respecto de lo que determinaría el equilibrio a una temperatura inferior. Dado que $n \cdot p = n_i^2$, estas nuevas concentraciones estarán supeditadas al valor de n_i a la nueva temperatura T_2. ¿Qué sucede en el transitorio entre el estado inicial y el estado de equilibrio

[1] Uno de los resultados importantes de la tesis doctoral de Albert Einstein.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

final que se alcanzará algún tiempo después? ¿Cómo se deshace el sistema del exceso de portadores? ¿Y a qué ritmo lo hace?

El mecanismo es, aparentemente, simple: cuando un electrón y un hueco se encuentran, sencillamente, «desaparecen» liberando energía, en un proceso que ha dado en llamar *recombinación de pares*. En forma de reacción, podría escribirse:

$$e^- + h^+ \rightarrow E \qquad (18.22)$$

En realidad, la reacción también puede leerse en el otro sentido, pues siempre es una excitación energética (ya sea térmica, lumínica, o de cualquier otra índole) la que da lugar a la *generación de un par de portadores*. Así:

$$E \rightarrow e^- + h^+ \qquad (18.23)$$

Así pues, podemos entender los procesos de generación y de recombinación como un equilibrio:

$$e^- + h^+ \rightleftharpoons E \qquad (18.24)$$

cuya constante de equilibrio es, precisamente, el valor n_i^2, que depende de la temperatura según la Expresión (18.4). (Ya habíamos considerado todos estos aspectos cuando se describió que la formación de un enlace roto —que equivale a un hueco— llevaba consigo la liberación de un electrón; un electrón de conducción).

Sería ahora interesante discutir con qué ritmo se lleva a cabo el proceso de recombinación. Pensemos, por ejemplo, en los electrones. Supongamos que n es la concentración de electrones que realmente existe, n_0 es la concentración de electrones que debería existir si la muestra estuviera en equilibrio a la temperatura T_2, y n^* es la concentración de electrones en exceso, esto es, $n^* = n - n_0$. Entonces, dado que el exceso de portadores es la fuerza motriz del proceso, el ritmo con el que disminuye n^* debe ser proporcional a la propia n^*, y se anulará cuando lo haga n^*. Matemáticamente[1]:

$$\frac{dn^*}{dt} = -\frac{n^*}{\tau_e} \qquad (18.25)$$

donde el parámetro τ_e representa un tiempo o periodo característico del proceso.

La Expresión (18.25) es fácil de integrar. Integrando entre n_0 y n^* para un periodo entre 0 y t, se obtiene:

$$n^* = n_0 \exp(-t/\tau_e) \qquad (18.26)$$

de modo que:

$$n = n_0 + n_0 \exp(-t/\tau_e) = n_0\left[1 + \exp(-t/\tau_e)\right] \qquad (18.27a)$$

Una expresión idéntica puede encontrarse para la variación de la concentración de huecos con el tiempo:

$$p = p_0\left[1 + \exp(-t/\tau_h)\right] \qquad (18.27b)$$

Nótese que las Expresiones (18.27) solo son ciertas si el dopado del semiconductor es completamente uniforme y no existe ninguna otra fuente, además de la térmica, que genere portadores en el material. Estas condiciones son demasiado restrictivas, pero nos valen en una primera aproximación.

Ejercicio resuelto 18.9

Una muestra de Si intrínseco se halla en equilibrio a la temperatura de 300 °C. Mediante un enfriamiento prácticamente «instantáneo», su temperatura se reduce hasta los 250 °C.

a) Determine cuál será la concentración de portadores en exceso.

b) Estime, aproximadamente, cuándo terminará el régimen transitorio a la nueva temperatura.

Datos: E_{gP}(Si) = 1.12 eV, m_e^*/m_e = 0.26, m_h^*/m_e = 0.39, $\tau_e = \tau_h$ = 250 μs, e = 1.6·10^{-19} C y k_B = 8.617·10^{-5} eV/K.

18.2.2. El diodo de unión pn

Los semiconductores son extraordinariamente útiles en la tecnología electrónica porque su conductividad puede ser controlada variando, a voluntad, el grado de dopado y el tipo de portadores dominante. Un ejemplo notorio de las potencialidades de esto que decimos se ilustra perfectamente con la denominada **unión pn**, que puede actuar como **diodo**, es decir, como un dispositivo que *rectifica* la corriente eléctrica y permite su paso en un sentido, pero no el otro. Una *unión pn* consiste en dos zonas colindantes (Figura 18.15a) de un mismo material semiconductor que han sido dopadas con impurezas de diferente tipo; una de tipo n y otra de tipo p[2]. Cuando esto ocurre, se produce un flujo difusivo de huecos desde el lado p al lado n y un flujo difusivo de electrones del lado n al lado p. Este doble flujo produce una región de transición entre las dos zonas, empobrecida de portado-

[1] Se trata de una cinética denominada *de primer orden*, del mismo tipo que la que rige el proceso de desintegración nuclear, por ejemplo.

[2] Debe hacerse así: si se unieran (soldando, por ejemplo) dos bloques, uno de tipo n y el otro de tipo p, el comportamiento de la unión resultaría defectuoso como consecuencia de la presencia de una superficie entre los dos bloques.

res mayoritarios, que se denomina **zona de carga espacial o región de empobrecimiento** (Figura 18.15b). La porción de dicha zona en el lado n quedará cargada positivamente, mientras que la correspondiente al lado p quedará cargada negativamente. Se establece entonces una diferencia de potencial a través de la unión (que se denominará **potencial de contacto**, V_c), con el potencial del lado n mayor que el del lado p, como se muestra en la Figura 18.15b. Como consecuencia, se originará un campo eléctrico dirigido del lado n al lado p (de la carga positiva a la negativa, que es el sentido en el que se define el campo eléctrico). Por tanto, está presente en la unión un doble efecto que promueve el trasiego de los portadores en sentidos contrarios: por un lado, el debido a la diferencia de concentraciones entre el lado p y el lado n y, por otro, el debido al creciente campo eléctrico inducido. El movimiento neto de portadores cesará cuando se alcance el equilibrio, lo que sucederá cuando el campo eléctrico haya aumentado lo suficiente de modo que impida el flujo difusivo de huecos y de electrones a través de la unión. El campo eléctrico generado en la unión supone una auténtica barrera para los portadores mayoritarios que les impide pasar al otro lado de la unión.

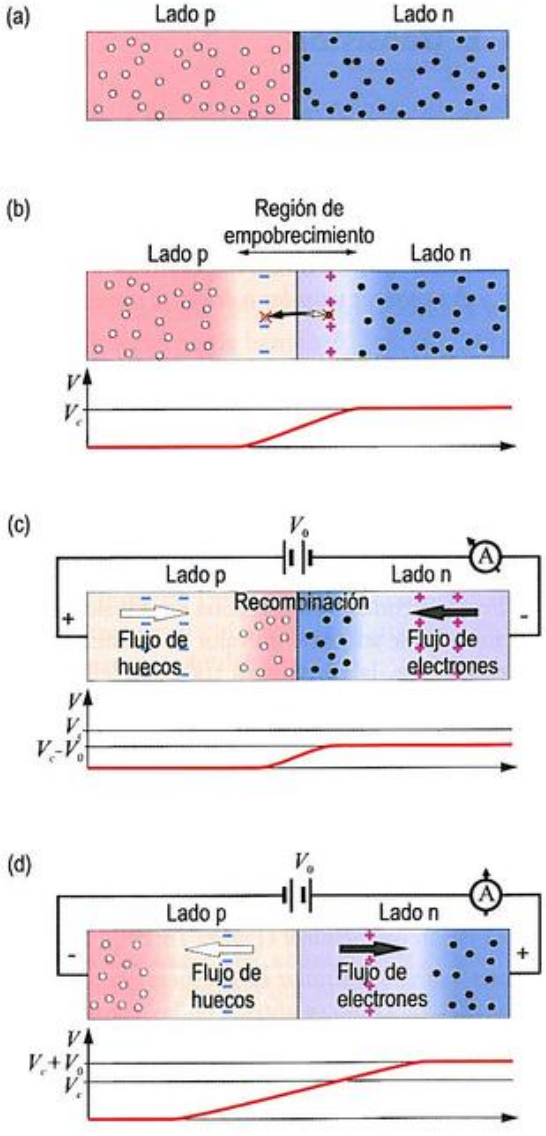


Figura 18.15. Representación muy simplificada del principio de funcionamiento de una unión pn. (a) Zonas dopadas de un mismo material aisladas la una de la otra, (b) región de empobrecimiento y potencial de contacto, (c) polarización directa del dispositivo y (d) polarización inversa (no hay paso de corriente). Las tonalidades más fuertes aluden a una mayor concentración de portadores.

Pero ¿qué sucederá si se aplica una diferencia de potencial entre los extremos de la unión una vez alcanzado el equilibrio? Son posibles dos situaciones: en una, el terminal positivo se conecta al lado p y el terminal negativo, al lado n, lo que se denomina **polarización directa**, y, en la otra, el terminal negativo se conecta al lado p y el positivo, al lado n, es decir, **polarización inversa**.

La respuesta de los portadores de carga a la aplicación de una *polarización directa* se muestra en la Figura 18.15c. Los huecos en el lado p y los electrones en el lado n son fuertemente repelidos hacia la unión. La diferencia de potencial de contacto (barrera) se ve reducida hasta un valor $V_c - V_0$, con lo que se rompe el equilibrio y un mayor número de electrones y de huecos pueden cruzar la unión y, por consiguiente, recombinarse. El flujo no cesa porque los portadores son repuestos por los terminales del generador[b]. Por cada electrón que cruza la unión y se recombina con un hueco en el lado p, otro electrón entra desde el terminal negativo de la batería. Asimismo, por cada hueco que se recombina con un electrón en el lado n, se forma un nuevo hueco siempre que un electrón abandone el material p y fluya hacia el terminal positivo de la batería. Se garantiza así que un gran número de portadores de carga fluyan a través del semiconductor y hacia la unión; esto se manifiesta en una corriente apreciable y una resistividad baja.

Para la *polarización inversa*, Figura 18.15d, los portadores mayoritarios de cada lado son rápidamente desplazados lejos de la unión; esto deja la región de la unión relativamente libre de portadores, aún más empobrecida que en la situación de equilibrio, lo que aumenta la diferencia de potencial entre ambos lados hasta $V_c + V_0$, así como el campo eléctrico a través de la unión. El paso de portadores mayoritarios y su recombinación estarán prácticamente inhibidos, de manera que la unión es ahora altamente resistiva. Tan solo algunos portadores minoritarios generados térmicamente (huecos en el lado n, y electrones en el lado p) se conducirán hacia la unión, donde se recombinarán, creando un pequeño flujo de corriente. Esta minoritaria fuga de corriente (denominada

[b] En realidad, el terminal positivo no puede suministrar huecos, pero extrae electrones que son arrancados de los enlaces, lo que es equivalente.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

corriente de saturación, I_S) es usualmente del orden de microamperios.

Resumiendo, dependiendo del sentido de la polarización (directa o inversa), la diferencia de potencial, V_0, se resta o se suma a V_c, de forma que la barrera de potencial disminuye, $V_c - V_0$, o aumenta, $V_c + V_0$, favoreciendo o dificultando los flujos difusivos de portadores sin que se altere el valor de las corrientes de arrastre de minoritarios (huecos del lado n o electrones del lado p).

Así pues, si representáramos en una gráfica la intensidad de corriente que atraviesa la unión en función de la tensión aplicada, el resultado sería similar al mostrado en la Figura 18.16: la corriente solo puede pasar en un sentido. Este *efecto rectificador* es la esencia del uso en electrónica de la unión pn como diodo.

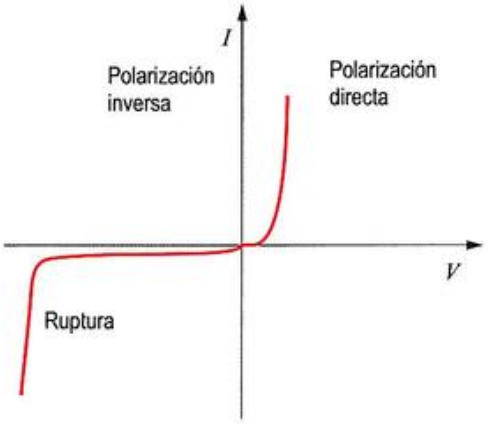


Figura 18.16. Curva característica (I vs. V) de una unión pn bajo polarización directa e inversa. La intensidad de corriente con polarización inversa está exagerada y, en muchos casos, puede considerarse despreciable. Para altos potenciales negativos, el diodo puede permitir el paso de corriente (zona de ruptura).

Es posible derivar una expresión matemática que describa la curva de la Figura 18.16. La deducción es demasiado larga para exponerla, pero sí mostraremos la expresión resultante, que es la denominada **ecuación del diodo de Shockley**:

$$I = I_S\left(\exp\left(\frac{Ve}{k_B T}\right) - 1\right) \qquad (18.28)$$

donde I_S es la corriente de saturación en polarización inversa, V es el potencial aplicado, e es la carga del electrón y T es la temperatura.

La Figura 18.16 muestra un detalle que no hemos explicado. Si la polarización inversa que se aplica a una unión pn se aumenta suficientemente, se provocará un aumento rápido de la corriente que circula a través de todo el dispositivo (zona de ruptura). Esta característica es particularmente útil en circuitos de estabilización de tensión (*diodos Zener*, para los que la tensión de ruptura representa la máxima tensión admisible). No está muy clara la causa de este comportamiento, aunque, generalmente, se admite que un campo eléctrico elevado en las proximidades de la unión puede acelerar los electrones del lado p (portadores minoritarios) a tales velocidades que sean capaces, por impacto, de arrancar electrones de los átomos. Estos electrones adicionales pueden continuar el proceso y dar lugar a una formación muy rápida de corriente (avalancha). Un proceso semejante puede concebirse para los huecos en el lado n.

18.2.3. El transistor

La tecnología electrónica no solo se basa en diodos, sino también en los denominados **transistores**. Estos dispositivos son capaces de realizar dos tipos de funciones fundamentales: por un lado, pueden amplificar una señal eléctrica y, por el otro, permiten procesos de conmutación (interruptores controlados). Los tipos más importantes son el *transistor bipolar* y el *transistor unipolar o de efecto campo*.

Funcionamiento de un transistor bipolar

Basaremos este estudio en un transistor npn (es fácil entender qué cambiaría si el dispositivo fuera del tipo pnp). Supongamos, pues, un transistor npn (Figura 18.17a) al que se le aplica una tensión continua entre el emisor (región n de la izquierda) y la base (región p, intermedia), con el potencial negativo aplicado a la base (es decir, en polarización inversa). En estas condiciones, la zona de transición Z_1 en la frontera emisor-base adquiere un valor de resistencia elevada y, por consiguiente, la corriente a través de ella será muy pequeña (a efectos prácticos, la corriente emisor-base puede considerarse nula).

En cambio, si polarizamos la unión emisor-base en sentido directo, es decir, conectando el potencial positivo de la fuente de tensión a la base (región p) y el negativo al emisor (región n), la unión Z_1 adquiere una resistencia muy baja, por lo que circulará una intensidad de corriente elevada a través de la unión base-emisor (Figura 18.17b).

Un funcionamiento similar cabe esperar de la unión base-colector (Z_2), tal como se aprecia en las Figuras 18.17c y 18.17d.

Supongamos ahora un transistor npn al que se le aplica una tensión continua entre emisor y colector, con el potencial positivo aplicado al colector y el negativo al emisor (Figura 18.18a). Los electrones libres del emisor serán repelidos por el terminal negativo y se acumularán en la frontera con la base (lado p). Una vez allí, sufrirán recombinación con huecos de la base generándose una zona de empobrecimiento (Z_1) que detendrá la recombinación una vez haya alcanzado

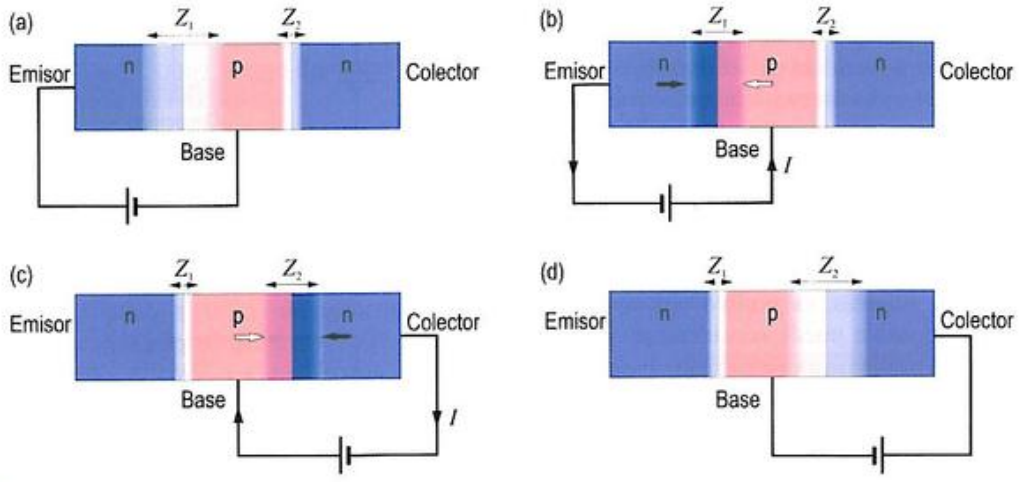


Figura 18.17. (a) Polarización inversa de la unión emisor-base. (b) Polarización directa de la unión emisor-base. (c) Polarización directa de la unión base-colector. (d) Polarización inversa de la unión base-colector. Las zonas sombreadas oscuras representan regiones de alta concentración de portadores (polarización directa) con baja resistividad; las sombreadas claras representan regiones de empobrecimiento (mayores en el caso de polarización inversa) con alta resistividad.

una anchura suficiente. Este proceso se detiene a causa del bloqueo de huecos por la barrera Z_2. Por otro lado, los electrones libres del colector serán atraídos por el terminal positivo de la fuente de tensión. Ello empobrecerá de electrones la zona del colector en contacto con la base, que quedará con carga espacial positiva (debida a las impurezas ionizadas positivamente), lo que provocará el alejamiento de los huecos del lado contiguo de la base (de tipo p). Ambos vaciamientos representan la formación de una zona de empobrecimiento Z_2 en dicha frontera. De este modo, la corriente que transitoriamente recorre el circuito disminuirá muy rápidamente hasta prácticamente anularse.

Para eliminar la barrera Z_1 (o, al menos, mitigar su influencia), hay que aplicar un potencial positivo a la base (de tipo p) respecto al emisor (de tipo n). Además, si se aplican los potenciales adecuados a cada uno de los terminales del transistor (Figura 18.18b), los electrones libres del emisor podrán superar la barrera Z_1 y, entonces, se encontrarán ya bajo la influencia del campo eléctrico del terminal positivo de la fuente de alimentación del colector, por lo que podrán superar incluso la barrera Z_2. Nótese que, como el colector está conectado a un potencial más positivo que la base, los electrones serán atraídos preferentemente por el colector y no por la base, con lo que se consiguen tres efectos: (1) una corriente de colector elevada, I_C; (2) una corriente de base pequeña, I_B; y, (3) una corriente de emisor, I_E, que, según la regla de Kirchoff, será igual a la suma algebraica de las dos corrientes anteriores, esto es: $I_E = I_C + I_B$. Lógicamente, la cantidad de electrones que se dirigen hacia el colector o hacia la base dependerá de cuánto más positivo es el potencial del colector respecto del de la base, de forma que, si las dos tensiones son iguales, prácticamente ningún electrón se dirigirá al colector.

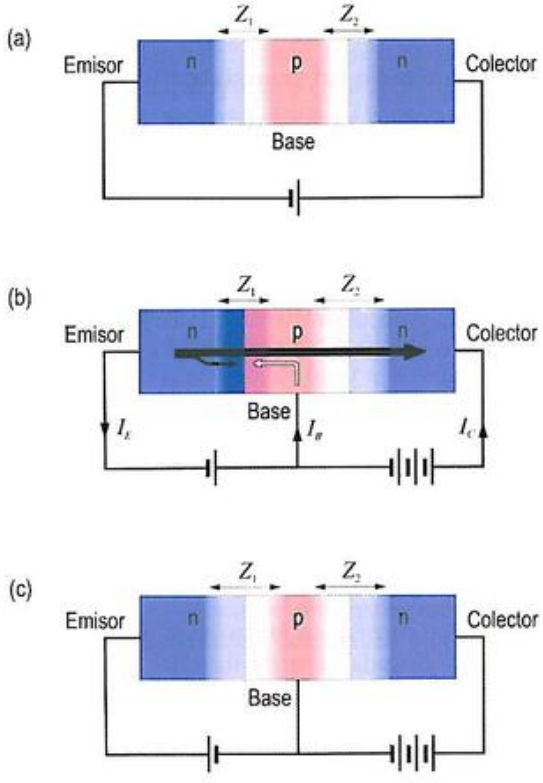


Figura 18.18. (a) Si, entre el emisor y el colector de un transistor npn, se aplica una tensión con el polo positivo al colector, se formarán dos pequeñas barreras Z_1 y Z_2 en las uniones, que solo permitirán el paso de una corriente de fuga de valor despreciable a través del transistor. (b) Si las uniones emisor-base y base-colector se polarizan adecuadamente, como se indica, el transistor conducirá. (c) Si el transistor se polariza de modo que la base está a tensión negativa respecto del emisor, por el transistor no circulará corriente eléctrica.

© Ediciones Paraninfo

Si, en lugar de una tensión positiva respecto al emisor, se aplica una tensión negativa respecto al propio emisor (Figura 18.18c) no circulará corriente por el transistor ya que, entonces, la barrera Z_1 resultará mucho más efectiva.

La clave de todo este montaje es la siguiente: un pequeño aumento en la tensión aplicada en el circuito emisor-base produce un gran aumento en la corriente del colector y un aumento insignificante en la corriente de base. Por tanto, la tensión de entrada experimenta una *amplificación* en el circuito base-colector. Además, es posible otra aplicación dado que todo el dispositivo puede considerarse como un interruptor controlado por la pequeña corriente base. Si esta corriente se anulara, el dispositivo dejaría de conducir y, a medida que fuera incrementándose, también lo iría haciendo la gran corriente del colector.

Aun cuando en nuestra descripción del funcionamiento del transistor npn solo hemos hablado de electrones, en realidad, si se fija bien, también los huecos intervienen, pues también están implicados en la formación de las zonas de las distintas zonas de transición. Esta es la razón por la que este tipo de transistores recibe el nombre de *transistor bipolar*.

Funcionamiento de un transistor unipolar

Los transistores bipolares tienen un principio de funcionamiento completamente distinto al de los transistores unipolares, basado, en este último caso, en el llamado **efecto campo**, razón por la que reciben el nombre genérico de *transistores de efecto campo* o *transistores FET* (siglas de la expresión inglesa *Field Effect Transistor*). Existen varios tipos de transistores FET, y no dejan de desarrollarse nuevos tipos por las grandes ventajas que ofrecen frente a los transistores bipolares.

A diferencia de los transistores bipolares, cuyo funcionamiento requiere la intervención de los tipos de portadores (electrones y huecos), el funcionamiento de los transistores unipolares depende de un solo tipo de portadores de carga (electrones en los transistores unipolares de canal n y huecos en los transistores unipolares de canal p).

El *efecto campo* consiste en la variación de la resistencia eléctrica de una delgada capa de material semiconductor bajo la acción de un campo eléctrico transversal. Para entender cómo puede aprovecharse este efecto, consideremos el circuito representado en la Figura 18.19, correspondiente a un transistor unipolar de canal n. En esencia, se trata de un condensador. La capa metálica superior (denominada *graduador* o *puerta*) constituye una de las placas del condensador, un óxido metálico es el dieléctrico, y un semiconductor n es la otra placa del condensador (habitualmente, denominado *sustrato*). El sustrato se halla emparedado entre dos terminales metálicos, que se conocen como *surtidor* o *fuente* (S) y *drenador* (D).

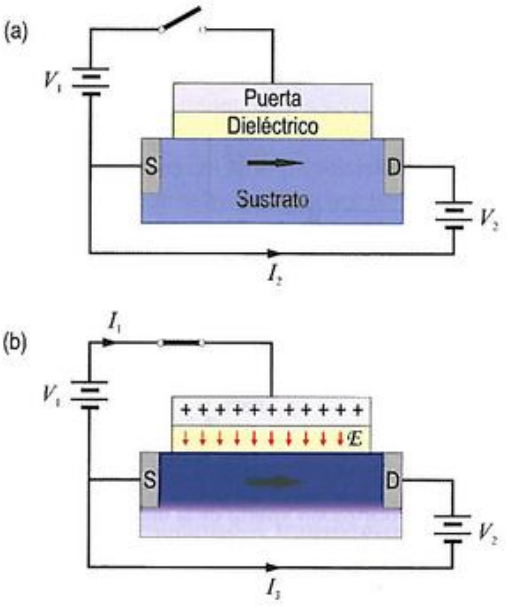


Figura 18.19. Principio de funcionamiento de un transistor FET. (a) Con el interruptor abierto, la corriente que circula entre S y D es pequeña. (b) Cuando el condensador está cargado, se concentra una gran cantidad de electrones en el canal S-D y la conducción aumenta considerablemente.

Con el interruptor abierto (Figura 18.19a), si se aplica una tensión V_2 entre los electrodos metálicos exteriores, a través del semiconductor n circulará una pequeña corriente debida al flujo de portadores libres. En esta situación, los portadores mayoritarios del sustrato (electrones) están homogéneamente distribuidos por todo el bloque, de modo que el canal por el que circulan desde el surtidor al drenador ocupará toda la sección de los electrodos.

Más interesante resulta la situación que surge cuando se cierra el interruptor (Figura 18.19b) y, entre la placa metálica superior del condensador y el semiconductor n, a través del surtidor, se aplica la tensión V_1. Entonces, las cargas positivas acumuladas sobre la placa metálica superior provocarán la concentración de un mayor número de electrones en la región del semiconductor n bajo la placa, de modo que la corriente que circula a través del canal aumentará repentinamente y de manera significativa. De este modo, las variaciones en la tensión de control V_1 provocarán variaciones de la concentración de portadores (electrones) en el canal, que se traducirán en variaciones de la intensidad de la corriente I_3. La corriente de control I_1 es muy pequeña ya que, realmente, se trata de la corriente que circula entre la placa metálica superior y el semiconductor a través del material dieléctrico (el óxido metálico aislante). La ganancia de corriente obtenida, es decir, la relación I_3/I_1, puede ser muy elevada y, dado que a través del terminal de la puerta no circula prácticamente corriente, su impedancia de entrada resulta ser muy elevada, del orden de $10^9\ \Omega$; una característica sumamente atractiva

que supone una ventaja frente a la tecnología bipolar[7]. Precisamente, la virtud de este dispositivo reside en permitir el control de la corriente del canal fuente-drenador variando exclusivamente el potencial de la puerta.

Nótese, además, que, como dijimos al principio, el FET no es un dispositivo bipolar: de acuerdo con nuestra descripción, la corriente está determinada únicamente por el flujo de electrones en el metal; los huecos no están implicados.

Hemos considerado el funcionamiento de un transistor unipolar de canal n. Cuando se utiliza un semiconductor p (canal p) y se modifican las polaridades de las tensiones, se obtiene el mismo efecto. Además, en algunos tipos de transistores unipolares, se sustituye la capa de óxido metálico aislante por una unión pn polarizada en sentido apropiado (el sentido de bloqueo del transistor).

18.3. Semiconductores de interés tecnológico

Si, en su comienzo, la tecnología electrónica se basó en un «puñado» de semiconductores cerámicos, en la actualidad el número ha crecido considerablemente, y no solo entre la familia de los cerámicos. Hagamos un breve recorrido por el panorama actual.

18.3.1. Cerámicos covalentes cristalinos

La Tabla 18.5 expone algunos de los semiconductores cerámicos más frecuentemente empleados en la tecnología actual de dispositivos electrónicos.

El silicio es, con mucho, el más importante de los semiconductores y domina totalmente el mercado actual. Casi todos los circuitos integrados y la mayor parte de los dispositivos electrónicos se fabrican con este material. Como el GaAs presenta algunas características eléctricas superiores, su uso está incrementándose en muchas aplicaciones, como los circuitos integrados de alta velocidad, y, algún día, acaparará una parcela importante del mercado. Los semiconductores restantes se utilizan principalmente en aplicaciones especializadas (de naturaleza optoelectrónica en la mayoría de los casos).

Como puede verse en la Figura 18.20, solo hay un grupo de elementos (la porción de la tabla periódica mostrada), y combinaciones de los mismos, que dan origen a materiales semiconductores.

12	13	14	15	16
Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S
Zn	Ga	Ge	As	Se
Cd	In	Sn	Sb	Te
Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Figura 18.20. Fragmento de la tabla periódica en el que se muestran los grupos de elementos implicados en el comportamiento semiconductor.

Más concretamente, puede comprobarse que todos los semiconductores que aparecen en la Tabla 18.5 están formados por los elementos del grupo 14 o son una combinación de los elementos que, en la Tabla Periódica, están en columnas equidistantes a ambos lados de la columna del grupo 14. Por ejemplo, el elemento Ga, del grupo 13, más el elemento As, del grupo 15, originan el GaAs (compuesto 13-15); el elemento Cd, del grupo 12, con el elemento Te, del grupo 16, dan lugar al CdTe (compuesto 12-16); la combinación fraccionaria de los elementos Ga y Al, del grupo 13, con el elemento As, del grupo 15, da lugar a la solución sólida sustitutiva $Al_{(x)}Ga_{(1-x)}As$. Esta combinación de elementos no es una mera casualidad, sino que está relacionada con el enlace químico en los semiconductores cerámicos, en el que, en promedio, hay cuatro electrones de valencia por átomo (y tenga en cuenta que la valencia covalente de los elementos de los grupos 12, 13, 14, 15 y 16 es 2, 3, 4, 5 y 6, respectivamente).

La Tabla 18.6 resume las principales propiedades de los semiconductores cerámicos (elementos y compuestos) más

[7] Por ejemplo, los dispositivos de medida de potencial deben tener la mayor resistencia de entrada posible, solo así no alterarán el valor a medir. Para esta tarea, los transistores FET son mejores que los bipolares.

Tabla 18.5. Diferentes grupos de materiales semiconductores cerámicos covalentes. La x (o y) en las fórmulas de aleaciones es una fracción comprendida entre 0 y 1.

Clasificación general	Ejemplos específicos
Semiconductores simples	Si, Ge
Compuestos 13-15	AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb
Compuestos 12-16	ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS
Soluciones sólidas sustitutivas	$Al_{(x)}Ga_{(1-x)}As$, $GaAs_{(1-x)}P_{(x)}$, $Hg_{(1-x)}Cd_{(x)}Te$, $Ga_{(x)}In_{(1-x)}As_{(1-y)}P_{(y)}$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Tabla 18.6. Selección de propiedades de algunos materiales semiconductores cerámicos relevantes (a temperatura ambiente, 300 K).

Material	Estructura	a (c) (nm)	δ (g/cm³)	E_{IP} (eV)	n_i (m⁻³)	μ_e (m²/(V·s))	μ_h (m²/(V·s))	m_e^*/m_e	m_h^*/m_e
C	diamante	0.356	3.515	5.50	$\sim 10^{-21}$	0.1800	0.1400	0.20	0.25
Ge	diamante	0.566	5.323	0.66	$2.4 \cdot 10^{19}$	0.3800	0.1820	0.12	0.30
Si	diamante	0.543	2.329	1.12	10^{16}	0.1400	0.0480	0.26	0.39
Sn (gris)	diamante	6.490	5.700	0.08	-	0.2500	0.2400	0.02	0.3
AlAs	esfalerita	0.566	3.760	2.15	-	0.1200	0.0420	0.5	0.49
AlN	wurtzita	3.111 (4.981)	3.255	6.20	-	0.0300	0.0014	0.35	0.80
AlSb	esfalerita	0.614	4.260	1.62	-	0.0200	0.0420	0.09	0.40
BN	esfalerita	3.616	3.487	6.40	10^{21}	0.0200	0.0500	0.75	0.55
BP	esfalerita	4.538	2.970	2.40	-	0.0500	0.0070	0.15	0.37
CdS	esfalerita	0.583	4.820	2.50	-	0.0340	0.0050	0.16	0.8
CdTe	esfalerita	0.648	5.870	1.48	-	0.1050	0.0100	0.11	0.35
GaAs	esfalerita	0.565	5.318	1.42	$2.1 \cdot 10^{12}$	0.8500	0.0400	0.068	0.52
GaP	esfalerita	0.545	4.138	2.27	$2 \cdot 10^{9}$	0.0110	0.0075	0.35	0.50
GaSb	esfalerita	0.610	5.614	0.75	$1.5 \cdot 10^{18}$	0.5000	0.0850	0.05	0.23
HgTe	esfalerita	0.646	8.120	0.15	-	2.5000	0.0350	0.017	0.5
InAs	esfalerita	0.607	5.667	0.35	10^{21}	3.0000	0.0460	0.022	1.20
InP	esfalerita	0.587	4.810	1.34	$1.2 \cdot 10^{13}$	0.4600	0.0150	0.067	2.00
InSb	esfalerita	0.648	5.775	0.23	$2 \cdot 10^{22}$	8.0000	0.1250	0.014	0.40
SiC	esfalerita	0.436	3.217	2.42	-	0.0300	0.0050	0.35	0.70
ZnS	esfalerita	0.541	4.079	3.68	-	0.0180	0.0005	0.34	0.23
ZnSe	esfalerita	0.577	5.266	2.82	-	0.0530	0.0028	0.21	0.6
ZnTe	esfalerita	0.610	5.636	2.39	-	0.0530	0.0100	0.2	0.2

utilizados en la actualidad. Como puede verse, las principales estructuras de cristalización son la del *diamante* y la de la *blenda de zinc* (ZnS), en sus variedades de *esfalerita* y *wurtzita*. En la Tabla 18.7, se han reunido los valores de la energía de ionización de diversos dopantes en diferentes anfitriones.

Puede comprobarse que el Si y el Ge suelen doparse con elementos del grupo 13 y 15, y el GaAs, con elementos del grupo 12 y 16. En el caso del Si, por ejemplo, los elementos de los grupos 13 y 15, cuando se ionizan, tienen una estructura electrónica similar a la del anfitrión, de manera que se incorporan en la red sin generar esfuerzos internos. Para elementos más alejados, la distorsión de la red es mayor y la situación se vuelve demasiado inestable.

Por otra parte, el uso cada vez más frecuente de soluciones sólidas se debe a que, con ellas, puede diseñarse un material con el valor de intervalo prohibido requerido para una determinada aplicación. El valor del intervalo prohibido y el del parámetro reticular pueden calcularse por interpolación entre los valores de sus componentes. Así, el parámetro de red de la solución sólida $A_{(x)}B_{(1-x)}$, donde x es la fracción atómica de A, puede calcularse como (recuerde la Expresión (3.6) del Capítulo 3):

$$a = xa_A + (1-x)a_B \tag{18.29}$$

resultado conocido como *ley de Vegard* (esta ley es válida siempre que A y B cristalicen según la misma estructura cristalina). Un cálculo similar para el intervalo prohibido conduce a que:

$$E_{IP} = xE_{IP(A)} + (1-x)E_{IP(B)} \tag{18.30}$$

Tabla 18.7. Energías de ionización (en eV) de algunos elementos que actúan como dopantes en diferentes anfitriones. Las letras (A) y (D) se refieren al carácter del dopante: aceptor o donante, respectivamente. Para los donantes, se muestra el valor de $E_C - E_d$ y, para los aceptores, el valor de $E_a - E_V$.

Dopantes	Anfitrión		
	Si	Ge	GaAs
Al	0.067 (A)	0.010 (A)	
As	0.054 (D)	0.013 (D)	
B	0.045 (A)	0.010 (A)	
Be			0.028 (A)
Ga	0.072 (A)	0.011 (A)	
Ge			0.006 (D)
In	0.160 (A)	0.011 (A)	
Mg			0.028 (A)
P	0.045 (D)	0.012 (D)	
Sb	0.039 (D)	0.0096 (D)	
Si			0.0058 (D)
Sn			0.006 (D)
Zn			0.031 (A)

Tabla 18.8. Dependencia con la composición del valor del intervalo prohibido para soluciones sólidas ternarias de los grupos 13-15, a temperatura ambiente (300 K).

Solución sólida	Intervalo prohibido E_{ip} (eV)
$Al_{(x)}In_{(1-x)}P$	$1.351 + 2.230x$
$Al_{(x)}Ga_{(1-x)}As$	$1.424 + 1.247x$
$Al_{(x)}In_{(1-x)}As$	$0.360 + 2.012x + 0.698x^2$
$Al_{(x)}Ga_{(1-x)}Sb$	$0.726 + 1.129x + 0.368x^2$
$Al_{(x)}In_{(1-x)}Sb$	$0.172 + 1.621x + 0.430x^2$
$Ga_{(x)}In_{(1-x)}P$	$1.351 + 0.643x + 0.786x^2$
$Ga_{(x)}In_{(1-x)}As$	$0.360 + 1.064x$
$Ga_{(x)}In_{(1-x)}Sb$	$0.172 + 0.139x + 0.415x^2$
$GaP_{(x)}As_{(1-x)}$	$1.424 + 1.150x + 0.176x^2$
$GaAs_{(x)}Sb_{(1-x)}$	$0.726 - 0.502x + 1.200x^2$
$InP_{(x)}As_{(1-x)}$	$0.360 + 0.891x + 0.101x^2$
$InAs_{(x)}Sb_{(1-x)}$	$0.180 - 0.410x + 0.580x^2$

No obstante, a veces la relación no es simplemente lineal. La Tabla 18.8 muestra la dependencia encontrada para soluciones sólidas ternarias* de los grupos 13-15.

Como veremos en el Capítulo 21, el valor del intervalo prohibido tiene todavía un mayor interés para el control de las propiedades ópticas de los materiales. La Figura 18.21a muestra datos reales referentes a los parámetros reticulares de diversas soluciones sólidas ternarias, obtenidos según la Expresión (18.29) aplicada a los compuestos binarios con los que se obtienen dichas soluciones. Por otra parte, en la Figura 18.21b, se muestran valores del intervalo prohibido en función del parámetro de red para las mismas soluciones sólidas ternarias. Estos valores, en general, son acordes con la relación lineal dada por la Expresión (18.30), pero no siempre, como evidencian los tramos curvos entre compuestos (consecuencia del desorden que introduce la aleación) que exigen relaciones al menos cuadráticas.

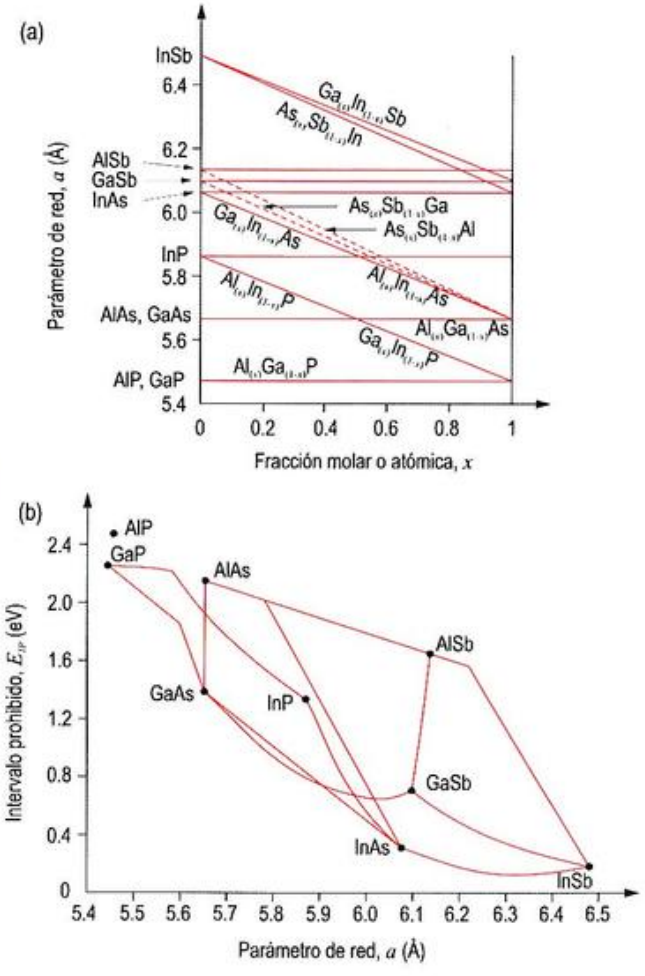


Figura 18.21. (a) Parámetro de red como función de la composición de diversas soluciones sólidas ternarias de los grupos 13-15. La ley de Vegard, Expresión (18.29), se cumple satisfactoriamente bien en todos los casos. Las líneas discontinuas muestran posibles zonas de inmiscibilidad. (b) Valores del intervalo prohibido para las soluciones sólidas de compuestos semiconductores de los grupos 13-15.

* Y, si la relación es lineal, ¿cómo aplicar las Expresiones (18.29) y (18.30) a una aleación ternaria? Tenga en cuenta que una aleación como $Al_{(x)}In_{(1-x)}P$ no es más que una mezcla binaria de x % de AlP y (1-x) % de InP, por lo que no encontrará problema alguno.

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 18.10

Calcule para la aleación $GaP_{0.3}As_{0.7}$:

a) El parámetro de red.

b) El intervalo prohibido.

Datos: a(GaP) = 5.47 Å, a(GaAs) = 5.67 Å, E_{ip}(GaP) = 2.27 eV y E_{ip}(GaAs) = 1.42 eV.

18.3.2. Cerámicos covalentes amorfos

Los materiales semiconductores también pueden ser no cristalinos. Incluso en estado amorfo, los átomos también aspiran a enlazarse covalentemente con otros cuatro vecinos. Pero, dado que los átomos se disponen de modo aleatorio, es imposible que todos lleguen a entablar cuatro enlaces, por lo que algunos de ellos quedarán insatisfechos (Figura 18.22).

El desorden propiciará que muchos átomos entablen con sus vecinos solo tres enlaces y no cuatro, quedando un electrón sin formar enlace (que podríamos denominar *electrón soltero* o *colgante*[9]). Dependiendo de su entorno, un átomo con electrón no enlazado tendrá tendencia a liberarse de él (con lo que quedaría con un exceso de carga positiva), o bien, a captar otro electrón que complete su configuración de octeto (en cuyo caso, el exceso de carga sería negativa). De este modo, un átomo con un electrón no enlazado se comporta como si se tratara de un átomo de impureza en un semiconductor cristalino, que actúa como donante en unos casos, y como aceptor en otros. Estos átomos no solo perturban el movimiento de los portadores de corriente por el hecho de estar cargados, sino que, además, representan auténticas «trampas» para los portadores, pues son capaces de capturarlos y retenerlos durante cierto tiempo. Un átomo que ha perdido a su electrón no enlazado puede atrapar electrones, mientras que un átomo con electrón extra puede atrapar huecos. De este modo, la conductividad de un semiconductor amorfo, a diferencia de la de un semiconductor cristalino, está regida por *la distancia que es capaz de recorrer un electrón de conducción antes de ser reatrapado*. Podemos así imaginar la conducción en un semiconductor amorfo como propiciada por portadores que van saltando de trampa en trampa bajo la influencia del campo eléctrico (**conducción por saltos**). Lógicamente, el frecuente atrapamiento de los portadores reduce enormemente su movilidad efectiva.

Desde el punto de vista energético, la presencia de átomos con electrón no enlazado se traduce en la introducción de niveles permitidos en el intervalo prohibido, como lo hacían los átomos de impurezas en los semiconductores cristalinos, pero con la diferencia de que estos niveles no solo se sitúan en las proximidades de los bordes de las bandas (de conducción y de valencia), sino que se extienden por todo el intervalo prohibido, con una densidad mayor en el centro de este (Figura 18.23). Estos niveles extras son denominados **estados trampa**, por su habilidad para capturar y retener portadores (electrones y huecos).

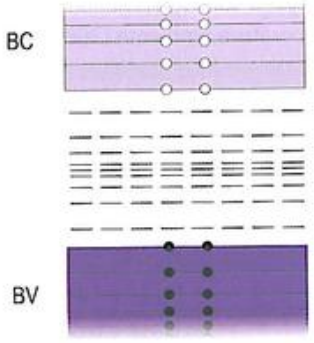


Figura 18.23. Estructura de bandas de un semiconductor amorfo.

[9] En inglés, es habitual la expresión *dangling bond*, literalmente: «enlace colgante». Aunque no entraremos en detalles, el electrón no enlazado promueve un cambio más profundo: el átomo de carbono implicado cambia su tipo de hibridación habitual (tetraédrica sp^3) a trigonal sp^2; algo similar a lo que le ocurre a un átomo de carbono en el grafeno comparado con un átomo de carbono del diamante. Así pues, el electrón no enlazado queda alojado en un orbital p no hibridado, del que puede liberarse con más facilidad y que es capaz, además, de albergar otro electrón adicional.

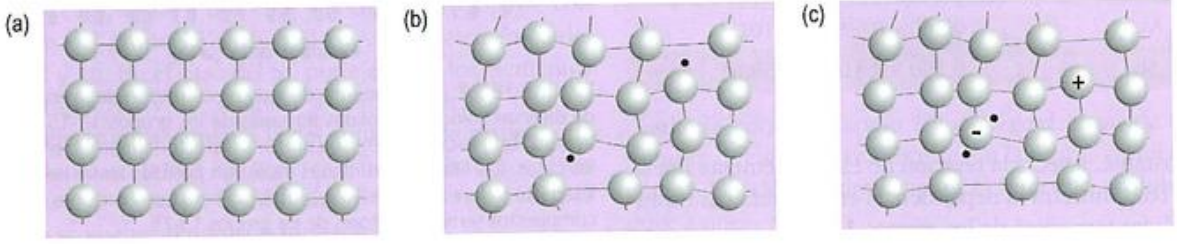


Figura 18.22. (a) Semiconductor covalente cristalino. (b) Semiconductor covalente amorfo en el que algunos enlaces quedan forzosamente insatisfechos. (c) Los átomos con enlaces insatisfechos podrán desprenderse del electrón no enlazado (quedando con un exceso de carga positiva) o captar un electrón extra y satisfacer su octeto (quedando así con un exceso de carga negativa).

© Ediciones Paraninfo

La presencia de estos niveles extras no significa, sin embargo, que la conductividad del material aumente. De hecho, los semiconductores amorfos tienen un comportamiento muy semejante al de los semiconductores intrínsecos, con el nivel de Fermi situado próximo al centro del intervalo prohibido.

El principal problema de los semiconductores amorfos puros es que su conductividad no se ve alterada por la introducción de impurezas; las impurezas (ya sean trivalentes o pentavalentes) se reacomodan perfectamente dentro de la estructura amorfa de modo que se ve satisfecha perfectamente su valencia; esto es, los átomos trivalentes se enlazarán con tres átomos de silicio y los pentavalentes, con cinco. El resultado es que no se producirá ningún electrón o hueco extra, como sí sucedía en los semiconductores cristalinos. Esta aparente imposibilidad de alterar la conductividad del material representó un importante problema tecnológico durante algún tiempo hasta que se encontró una solución eficaz, consistente en la introducción de hidrógeno en el material. Los mecanismos no están perfectamente establecidos, pero el éxito del proceso parece deberse a la gran tendencia de los átomos de hidrógeno por fijarse a los enlaces insatisfechos. Cuando una buena parte de estos ya están neutralizados, el posterior dopado con impurezas surte el mismo efecto que en los materiales cristalinos.

El silicio amorfo ha adquirido en la actualidad una gran importancia tecnológica debido a que permite fabricar las grandes matrices (de 100×100 cm, incluso mayores) que contienen los miles de transistores de conmutación necesarios para la moderna tecnología de pantallas planas de televisores y ordenadores (además de su uso en paneles solares fotovoltaicos, de los que se hablará en el Capítulo 21). Siempre que se requieran grandes superficies, los semiconductores amorfos (o policristalinos) resultan más rentables.

Pero, además de los semiconductores amorfos con enlaces tetraédricos (como el silicio y el germanio), también se han estudiado ampliamente los llamados **vidrios de calcogenuros**, constituidos por diferentes componentes, pero con un elemento *calcógeno* (azufre, selenio o teluro) como constituyente principal. Para estos, no se dispone de ningún método eficaz que haga posible alterar la conductividad mediante la adición de impurezas.

18.3.3. Óxidos no estequiométricos

Pero conviene dejar claro que no solo los materiales cerámicos covalentes pueden presentar comportamiento semiconductor. También existen materiales cerámicos iónicos y materiales poliméricos que exhiben este carácter, aun perteneciendo a familias típicamente aislantes. Tal es el caso de los óxidos no estequiométricos como el $Ni_{1-x}O$, o el $Zn_{1+y}O$.

El óxido de níquel mostrado en la Figura 18.24a está constituido principalmente por iones Ni^{2+}, aunque también pueden existir iones Ni^{3+}. Para garantizar la neutralidad eléctrica, por cada dos iones Ni^{3+} debe existir una vacante de ion Ni^{2+}. La presencia de estas vacantes facilita la difusión y, por tanto, mejora la contribución iónica de la conductividad. Más importante aún es la posibilidad de que los iones Ni^{2+} puedan ceder un electrón a los iones Ni^{3+}, que actuarán como impurezas aceptoras. En la terminología de bandas, diríamos que se originarán huecos en el borde de la banda

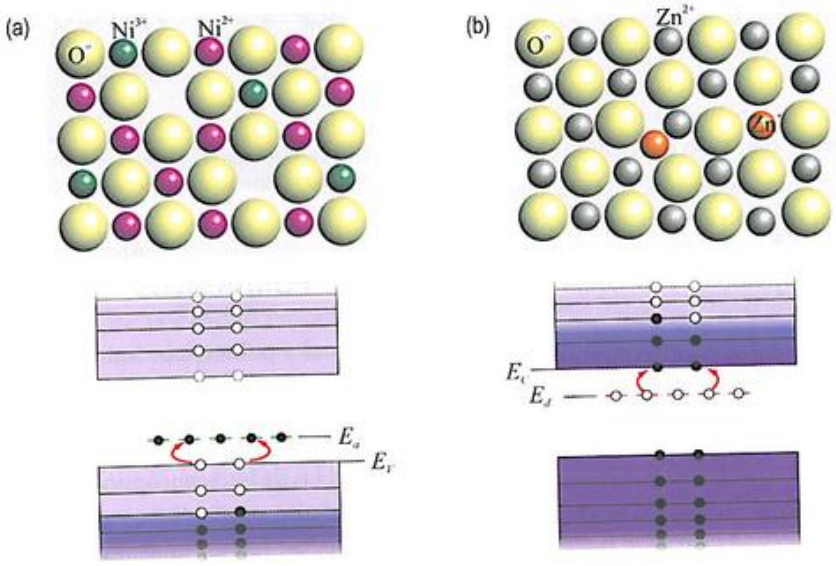


Figura 18.24. Óxidos no estequiométricos que exhiben comportamiento semiconductor. (a) Semiconductor iónico de tipo p. (b) Semiconductor iónico de tipo n. Desde el punto de vista del modelo de bandas, la situación es similar a la de los semiconductores extrínsecos, antes estudiada.

© Ediciones Paraninfo

de valencia, que permiten la movilidad dentro de esta banda. Por esta razón, el óxido de níquel y otros óxidos no estequiométricos del tipo $M_{1-x}O$ son semiconductores de tipo p.

Existen también óxidos no estequiométricos de tipo n. Cuando el óxido de zinc se expone a vapores de zinc, el óxido se enriquece de átomos de zinc y da lugar a un compuesto no estequiométrico del tipo $Zn_{1+y}O$ (Figura 18.24b). Los nuevos iones Zn^{+} tienen un electrón más que los habituales Zn^{2+}, por lo que pueden actuar como impurezas donantes de electrones a la banda de conducción, lo que dará lugar a un semiconductor de tipo n.

18.3.4. Fullerenos, grafenos y grafinos

Las *fulleritas* constituyen una amplísima variedad de compuestos cristalinos de fullerenos cuyas propiedades eléctricas abarcan todo el rango de conductividades posible: desde el extremo aislante al superconductor dependiendo de la naturaleza del compuesto. Los datos experimentales muestran que las fulleritas cristalinas puras de C_{60} resultan ser semiconductores con un intervalo prohibido de aproximadamente 1.65 eV. Sin embargo, la dependencia térmica de la conductividad eléctrica difiere de la que se ha descrito para los semiconductores cerámicos. Ello es consecuencia de la posibilidad de rotación de las moléculas sobre sí mismas y la eventual ordenación de sus ejes de giro.

Los *nanotubos de carbono* pueden ser conductores o semiconductores en función de la orientación de los hexágonos respecto al eje del tubo, y del diámetro del mismo, porque de estas características depende el valor del intervalo prohibido. En los nanotubos de los tipos denominados *en sillón* y *en zigzag* (Figura 18.25), se reduce el valor del intervalo prohibido hasta anularlo, de tal modo que la mayoría de estos nanotubos (aproximadamente ⅔) exhibe un carácter conductor, mientras que el resto exhibe un carácter semiconductor. El que se dé uno u otro comportamiento también es debido, como se ha dicho, al valor del diámetro del nanotubo.

En los nanotubos denominados *quirales*[10], los hexágonos definen un cierto ángulo en relación al eje. La situación ahora se invierte y ⅔ de ellos exhibirán carácter semiconductor y ⅓, carácter conductor, influyendo en ello, como antes, el valor del diámetro.

¿Y qué decir del grafeno y del grafino? En términos electrónicos, el grafeno se comporta como un semiconductor con intervalo prohibido nulo y como un conductor sin estados permitidos en el nivel de Fermi. Esta extraña combinación hace posible que los electrones puedan viajar a través de la estructura del grafeno a velocidades altísimas de alrededor de 1000 km/s; esto es, mucho más rápidos que en cualquier otro material. (Esta velocidad es unas 140 veces la de los electrones en el silicio y unas 2.5 veces la de los electrones en el antimoniuro de indio, el semiconductor con movilidad más alta de entre los materiales semiconductores convencionales).

Pero estas singulares propiedades podrían no ser exclusivas del grafeno y estar presentes también en el grafino, que exhibiría además otras aún más atractivas. Según algunas simulaciones teóricas, algunas variantes del grafino podrían actuar como si estuviesen autodopadas, lo que les permitiría conducir mediante electrones o huecos, dependiendo de la dirección cristalográfica considerada. Esta espectacular propiedad abre el camino revolucionario de un nuevo mundo de posibilidades en el diseño de circuitos electrónicos y optoelectrónicos.

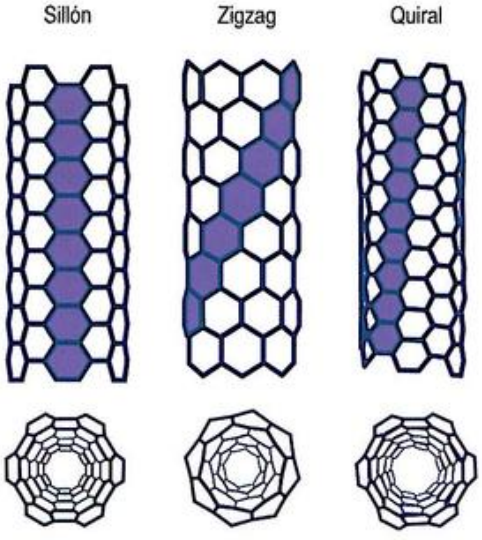


Figura 18.25. En los nanotubos de carbono de una sola capa, la magnitud del intervalo prohibido varía en función de la orientación de los hexágonos con respecto al eje del nanotubo y del diámetro del mismo.

18.3.5. Poliméricos

Los materiales poliméricos son, en su inmensa mayoría, excepcionales aislantes desde el punto de vista eléctrico. Sin embargo, en los últimos años, se ha logrado sintetizar materiales poliméricos que tienen conductividades eléctricas similares a las de los semiconductores (y cada vez más próximas a las de los conductores metálicos).

Aunque los mecanismos no son completamente conocidos, la conductividad de estos polímeros parece deberse a la existencia de **enlaces conjugados** (enlaces dobles y simples alternados), y puede alterarse mediante la adición de ele-

[10] La *quiralidad* es un importante concepto químico que se aplica a las moléculas, aunque no es exclusivo de ellas. De forma general, puede decirse que es la propiedad de un objeto de no ser superponible con su imagen especular. Como ejemplo sencillo, la mano izquierda no es superponible con su imagen especular (la mano derecha). En cambio, un cubo o una esfera sí son superponibles con sus respectivas imágenes especulares.

mentos dopantes que se incorporen a la cadena. El poliacetileno (PAC) es quizá uno de los polímeros conductores mejor conocidos, por lo que centraremos en él nuestra explicación. Aunque el poliacetileno puede sintetizarse por polimerización, por razones prácticas, en la actualidad prefiere obtenerse por *deshidrogenación del polietileno* (Figura 18.26a). Como consecuencia de esta reacción, en cada carbono aparece un electrón no enlazado (*electrón soltero* o *colgante*) que desempeña un papel esencial en el proceso de dopado. Pero esta configuración no es estable y evoluciona con facilidad hacia una configuración de enlaces conjugados. Como resultado de esta nueva configuración, la cadena se acorta en su conjunto puesto que los enlaces dobles son más cortos que los simples (Figura 18.26b).

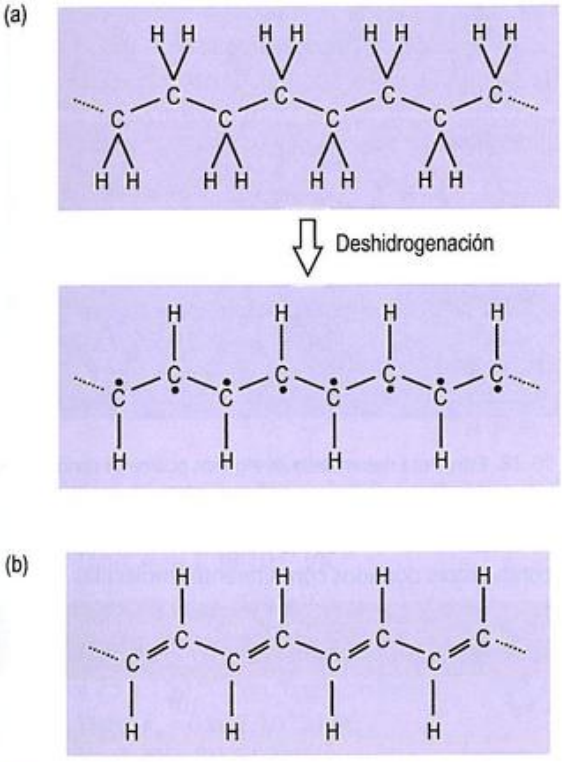


Figura 18.26. (a) Síntesis del PAC mediante *deshidrogenación* del polietileno. (b) Configuración final estable.

Desde el punto de vista de la conducción eléctrica, la configuración inicial tras la deshidrogenación (con electrones no enlazados) correspondería a un estado conductor, y la final a un estado aislante o semiconductor (el inherente al PAC químicamente puro y sin defectos). Esto proporciona al poliacetileno una conductividad cercana a la del silicio.

Para incrementar el valor de la conductividad del polímero (en el caso del PAC, esto puede llegar a varios órdenes de magnitud), es necesario dopar el material, tal como se procedía con los semiconductores cerámicos, pero introduciendo ahora algún tipo de anión (A^-). El proceso de dopado de un polímero es, sin embargo, sustancialmente diferente e implica reacciones químicas de oxidación-reducción, a las que se denomina *reacciones de dopado*. No solo los procesos son completamente diferentes, también la proporción del elemento dopante varía ostensiblemente de uno a otro. Si en los semiconductores cerámicos las concentraciones de elementos dopantes se miden en partes por millón, la proporción de iones que penetra en un polímero puede ser del orden del 30 %.

Como muestra la Figura 18.27, en esencia, el proceso de oxidación tiene por fin extraer un electrón de la cadena polimérica e implica a dos átomos de carbono unidos por enlace doble. Como resultado de la oxidación, uno de dichos átomos quedará con un electrón no enlazado (•) y el otro con un déficit de carga negativa (un exceso de carga positiva), que representaremos, como solemos hacer, por el símbolo o, pues, en cierto sentido, puede ser considerado como un hueco.

Sucesivas reacciones dan lugar a la aparición de más parejas de electrones no enlazados y huecos. Estos últimos podrán ser neutralizados por adición al polímero de aniones (A^-), lo que se consigue durante un proceso de reducción. Afortunadamente, las técnicas electroquímicas de síntesis de los polímeros conductores permiten polimerizar y dopar el material simultáneamente.

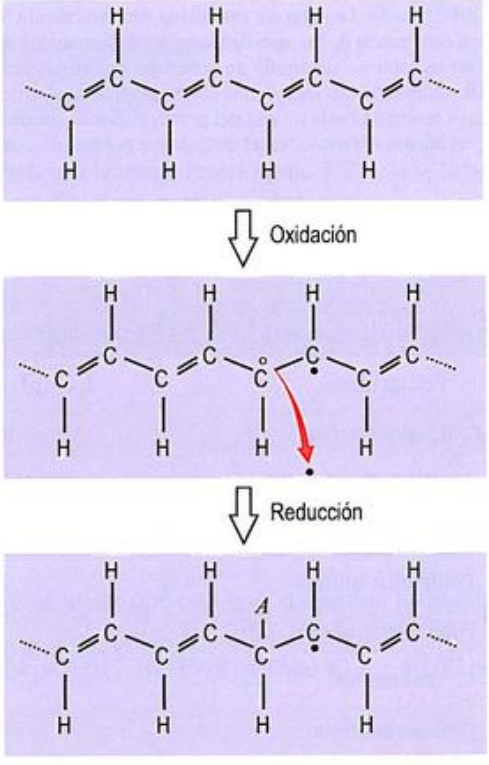


Figura 18.27. Reacciones de oxidación y de reducción en el PAC. El proceso de oxidación da lugar a un electrón no enlazado y a un radical positivo en la cadena. El proceso de reducción neutraliza los radicales positivos mediante la adición de aniones (A^-). El resultado es un polímero estable con electrones no enlazados.

© Ediciones Paraninfo

Con todo, lo que el proceso ha conseguido es introducir electrones no enlazados en una configuración estable de la cadena. Estos electrones serán deslocalizados, en el sentido de que tienen libertad de movimiento a lo largo de la cadena (no así los iones dopantes) y son, por tanto, los portadores de la corriente eléctrica. Una forma alternativa de conseguir un efecto similar consiste en añadir a la cadena cationes C^+, que neutralizarían a los electrones no enlazados, dejando con libertad de movimiento a los huecos. Si estos métodos le parecen ingeniosos, quizá le resulte curioso saber que los polímeros conductores fueron descubiertos de manera casual[11].

Así pues, de la misma manera que en los semiconductores cerámicos, según cuál sea el proceso dopante, los polímeros resultantes pueden ser de tipo n (o sea, los portadores mayoritarios son electrones libres) o bien de tipo p (es decir, dominan los huecos). Sin embargo, a diferencia de los semiconductores cerámicos, los átomos o moléculas dopantes no sustituyen o reemplazan a ninguno de los átomos del polímero. Su principio de actuación es completamente diferente, como hemos visto.

[11] La primera casualidad se produjo cuando un alumno del profesor H. Shirakawa, preparando polietileno, se equivocó y añadió una cantidad de catalizador mil veces superior a la necesaria. El resultado fue que obtuvo un material flexible como un plástico, pero, a la vez, con un aspecto metálico similar al del aluminio. La siguiente casualidad sucedió cuando Shirakawa escuchó una conferencia de los investigadores A. McDiarmid y J. Heeger, en la que hablaban sobre su desarrollo de materiales poliméricos con *aspecto metálico*. La conferencia dio lugar a una colaboración entre los tres investigadores, cuyo resultado fue la síntesis del primer polímero conductor. En el año 2000, recibieron el Premio Nobel de Química por este descubrimiento.

En la Tabla 18.9, se reúnen algunos polímeros conductores y sus conductividades características. La Figura 18.28 muestra la estructura de algunos de ellos.

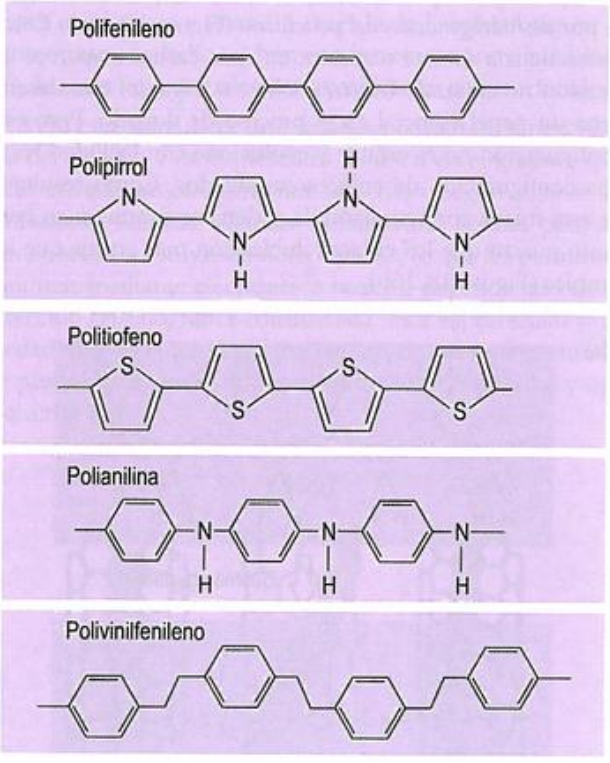


Figura 18.28. Estructura desarrollada de algunos polímeros conductores.

Tabla 18.9. Conductividades eléctricas de algunos materiales poliméricos conductores dopados con diferentes moléculas.

Polímero	Material dopante (tipo)	Conductividad aproximada $(\Omega \cdot m)^{-1}$
Poliacetileno	I_2, I_3^-(p), ClO_4^-(p), Br_2, Li, Na, AsF_5	10^6
Poli(3-alquiltiofeno)	BF_4^-, ClO_4^-, $FeCl_4^-$	10^5 - 10^6
Polianilina	HCl, NaH (n), KH (n)	$2 \cdot 10^4$
Polifenileno	AsF_5, Li, K	10^5
Polifenilén sulfuro	AsF_5	$5 \cdot 10^4$
Polifenilenvinileno	K (n), AsF_5	10^6
Polifurano	BF_4^-, ClO_4^-	10^4
Poliisotianafteno	BF_4^-, ClO_4^-	$5 \cdot 10^3$
Polipirrol	I_2, BF_4^-, ClO_4^-, tosilato	$5 \cdot 10^1$ - $7.5 \cdot 10^3$
Politienilenvinileno	AsF_5	$2.7 \cdot 10^5$
Politiofeno	BF_4^-, ClO_4^-, tosilato, $FeCl_4^-$	10^5

PROBLEMAS PROPUESTOS

18.1. Indique cuál es la posición del nivel de Fermi si la probabilidad de que un estado en el extremo inferior de la BC (E_C) esté ocupado es precisamente igual a la probabilidad de que un estado en el extremo superior de la BV (E_V) esté vacío.

Solución: $E_F = (E_C + E_V)/2$.

18.2. Se dispone de un trozo de silicio intrínseco cuya conductividad eléctrica a temperatura ambiente es de $4 \cdot 10^{-4}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$ y en el que las movilidades de electrones y de huecos valen 0.14 $m^2/(V \cdot s)$ y 0.048 $m^2/(V \cdot s)$, respectivamente.

a) Calcule las concentraciones de portadores a dicha temperatura.

b) Cuando un electrón de los enlaces que rodean a los átomos de silicio logra escapar, se dice que el enlace se ha *roto*. En el modelo de bandas, defina qué es un *enlace roto*. Determine cuál será la concentración de enlaces rotos en el silicio intrínseco.

c) Si el material anterior se dopa (impurifica) con fósforo hasta obtener una concentración de portadores dominantes (mayoritarios) de 10^{23} m^{-3} a temperatura ambiente, indique en qué tipo de semiconductor se convierte. Estime la nueva conductividad, también a temperatura ambiente, suponiendo que las movilidades de los portadores no han cambiado.

Dato: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

Solución: (a) $1.33 \cdot 10^{16}$ portadores/m^3. (b) $1.33 \cdot 10^{16}$ enlaces/m^3. (c) 2240 $(\Omega \cdot m)^{-1}$.

18.3. La variación con la temperatura de la resistividad del germanio intrínseco viene dada por la siguiente tabla:

T (K)	385	455	556	714
ρ ($\Omega \cdot$m)	0.0280	0.0061	0.0013	0.0003

Suponiendo que las movilidades de electrones y de huecos varían con la temperatura como $T^{-\frac{3}{2}}$, y que la banda de energía prohibida, E_{IP}, es independiente de la temperatura, determine el valor de E_{IP} en eV.

Dato: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Solución: $E_{IP} = 0.66$ eV.

18.4. Calcule el valor del intervalo prohibido para un semiconductor intrínseco de CdTe sabiendo que sus resistividades a 25 y 150 °C son, respectivamente, $7.692 \cdot 10^7$ $\Omega \cdot$cm y $1.54 \cdot 10^4$ $\Omega \cdot$cm.

Dato: $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K.

Solución: $E_{IP} = 1.48$ eV.

18.5. Para un semiconductor de Ge dopado con P, en el límite superior de temperatura de la región de agotamiento, la conductividad es de 60 $(\Omega \cdot m)^{-1}$. Calcule:

a) La concentración atómica de P dopante.

b) La temperatura a la que termina la región de agotamiento (considere que esta región termina justo cuando la conductividad intrínseca supera a la de agotamiento).

Datos: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $\mu_e = 0.380$ $m^2/(V \cdot s)$, $\mu_h = 0.182$ $m^2/(V \cdot s)$, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K, n_i (300 K) = $2.4 \cdot 10^{19}$ portadores/m^3 y $E_{IP} = 0.66$ eV.

Solución: (a) $9.868 \cdot 10^{20}$ átomos P/m^3. (b) 405.63 K.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

18.6. Una muestra de Si ha sido dopada con átomos de P. Si, a la temperatura de 300 K, se encuentran ionizados un total de 10^{16} átomos/cm^3, determine:

a) La concentración de portadores mayoritarios.

b) El valor del intervalo prohibido.

c) La conductividad eléctrica del material.

d) Una expresión para el factor preexponencial (σ_0) de la conductividad eléctrica de un semiconductor intrínseco sabiendo que las movilidades de electrones y huecos son proporcionales a $T^{-\frac{3}{2}}$.

Datos: n_i(300 K) = 10^{10} portadores/cm^3, k_B = $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, e = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C, μ_e = 1 400 cm^2/(V·s), μ_h = 480 cm^2/(V·s), m_e^*/m_e = 0.26, m_h^*/m_e = 0.39.

Solución: (a) 10^4 huecos/cm^3. (b) 1.05 eV. (c) 2.24 (Ω·cm)$^{-1}$. (d) $8.69 \cdot 10^{14}\, e \cdot (a + b)$.

18.7. La conductividad eléctrica del Ge a 25 °C es de 0.02 (Ω·cm)$^{-1}$. Estime para esa temperatura:

a) La concentración de portadores de carga.

b) La fracción de los electrones de la banda de valencia que han sido promocionados a la banda de conducción.

c) Para convertir una muestra de Ge puro en un semiconductor de tipo p con una conductividad de 100 (Ω·cm)$^{-1}$, determine qué tipo de impurezas y en qué concentración deberán ser introducidas. Calcule las concentraciones de portadores para el semiconductor dopado.

Datos: μ_e = 3 800 cm^2/(V·s), μ_h = 1 820 cm^2/(V·s), e = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C, a (Ge) = $5.66 \cdot 10^{-8}$ cm con estructura cristalina del diamante.

Solución: (a) $2.22 \cdot 10^{13}$ portadores/cm^3. (b) $1.26 \cdot 10^{-10}$. (c) $p = 3.43 \cdot 10^{17}$ portadores/cm^3 y $n = 1.44 \cdot 10^9$ electrones/cm^3.

18.8. A la temperatura de 300 K, un cristal de Si tiene un 0.0001 % atómico de impurezas de As. Si recibe un dopado uniforme de $3 \cdot 10^{16}$ átomos P/cm^3 y después 10^{18} átomos B/cm^3:

a) Calcule cuál es la concentración de portadores e indique qué tipo de semiconductor es.

b) Si el cristal homogéneo tiene 2 cm de longitud y 0.5 cm^2 de sección, calcule la corriente que suministrará una batería de 5 V conectada a sus extremos.

Datos: [Si] = $5 \cdot 10^{22}$ átomos/cm^3, n_i(300 K) = 10^{10} cm^{-3}, μ_e(300 K) = 1 400 cm^2(V·s)$^{-1}$, μ_h(300 K) = 480 cm^2(V·s)$^{-1}$ y e = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

Solución: (a) 100 portadores/cm^3, tipo p. (b) 96 A.

18.9. En la fabricación de un dispositivo microelectrónico con sustrato de GaAs, se ha practicado un dopado uniforme de 10^{10} átomos de Si por cm^3. Suponiendo que un 5 % de los átomos de Si reemplazan a átomos de Ga, y que el resto sustituyen a átomos de As, calcule, a la temperatura de 300 K:

a) Las concentraciones de donantes y aceptores.

b) La concentración de portadores, y establezca a qué tipo de semiconductor correspondería.

c) La posición del nivel de Fermi respecto al nivel intrínseco.

d) La resistividad de la muestra.

Datos: Para el GaAs: n_i = $2.1 \cdot 10^6$ cm^{-3}, E_{IP} = 1.42 eV, μ_e = 8 500 cm^2/(V·s), μ_h = 400 cm^2/(V·s), e = $1.6 \cdot 10^{-19}$ C y k_B = $8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K.

Solución: (a) $N_d = 5 \cdot 10^8$ cm^{-3} y $N_a = 9.5 \cdot 10^9$ cm^{-3}. (b) $9.5 \cdot 10^9$ cm^{-3}, tipo p. (c) 0.21 eV. (d) $1.64 \cdot 10^6$ Ω·cm.

18.10. Un semiconductor de Si está dopado con 10^{17} átomos de B por cm^3. Sabiendo que, a temperatura ambiente, las difusividades de electrones y de huecos son, respectivamente, 25 cm^2/s y 3 cm^2/s, determine su conductividad eléctrica.

Datos: $n_i = 10^{10}$ cm^{-3}, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Solución: 1.87 $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

18.11. Considere un diodo de unión pn de Si, de 2 000 μm^2 de sección, que tiene $5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} de impurezas donadoras y $3 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} de impurezas aceptoras. Se sabe que, en estos dispositivos, la intensidad de corriente de saturación en polarización inversa, I_S, tiene la expresión:

$$I_S = Aen_i^2 \left(\frac{D_e}{N_a L_n} + \frac{D_h}{N_d L_d} \right)$$

donde A es la sección de la unión pn y L_n y L_p son las longitudes de difusión de electrones y de huecos (es decir, las distancias medias recorridas antes de recombinarse).

Determine, a temperatura ambiente, la intensidad de corriente que lo atraviesa cuando se le aplica una tensión de 650 mV.

Datos: $n_i = 10^{10}$ cm^{-3}, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $L_n = 10$ µm, $L_p = 20$ µm, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $\mu_e = 1\,400$ $cm^2/(V \cdot s)$ y $\mu_h = 480$ $cm^2/(V \cdot s)$.

Solución: $I = 40.68$ µA.

18.12. Determine, a 50 °C, la densidad de corriente de difusión de una pieza de Ge en forma de barra cilíndrica de sección transversal 1.5 mm^2, en la cual la concentración de átomos de B a lo largo del eje de la barra sigue la ley $5 \cdot 10^{25} \cdot x$ cm^{-3}, siendo x la distancia a lo largo del eje de la pieza, centrada desde uno de sus extremos.

Datos: $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C, $E_{IP} = 0.66$ eV, $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV/K, $\mu_e = 3\,800$ $cm^2/(V \cdot s)$, $\mu_h = 1\,820$ $cm^2/(V \cdot s)$, $m_e^*/m_e = 0.12$ y $m_h^*/m_e = 0.30$.

Solución: $J = 8.47 \cdot 10^8$ $C \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$.

18.13. Desea fabricarse un dispositivo fotoemisor con una aleación (de dos compuestos semiconductores de tipo 13-15), como material fotoactivo, emparedada entre capas de GaP que actúan como sustrato o material pasivo. Los requerimientos que debe cumplir el material fotoactivo son:

- Su intervalo prohibido ha de ser de 1.10 eV.
- Su parámetro cristalino ha de ser lo más parecido posible al del GaP para evitar desacoplamientos de red (la discrepancia ha de ser inferior al 10 %).

a) Calcule la composición y el parámetro cristalino de la aleación elegida, y explique qué significa esta composición.

b) Indique qué procedimiento emplearía para hacer crecer las capas pasivas sobre el material fotoactivo. Descríbalo brevemente.

Material	GaAs	GaSb	GaP
E_{IP} (eV)	1.42	0.75	2.27
a (Å)	5.65	6.10	5.45

Datos: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s y $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

Solución: (a) $GaAs_{0.52}Sb_{0.48}$ y $a = 5.85$ Å. (b) Crecimiento epitaxial.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

18.1. Bajo la presencia de un campo eléctrico, los huecos en un semiconductor adquieren una velocidad de arrastre:
a) En la misma dirección y sentido del campo.
b) En la misma dirección, pero sentido contrario al del campo.
c) En dirección perpendicular a la del campo aplicado.

18.2. Si, en un semiconductor puro, se generan n electrones de conducción por unidad de volumen, la conductividad eléctrica será proporcional a $2n$.
a) Verdadero.
b) Falso.

18.3. La conductividad en un semiconductor viene dada por la ecuación $\sigma = en\mu_e + ep\mu_h$, donde:
a) $\mu_e < \mu_h$.
b) $\mu_e \sim \mu_h$.
c) $\mu_e > \mu_h$.

18.4. La mayor conductividad de los semiconductores frente a los aislantes se debe:
a) A la existencia de intervalo prohibido en los aislantes.
b) A la existencia de solapamiento de bandas en los semiconductores.
c) Al valor más pequeño del intervalo prohibido en los semiconductores.
d) A la existencia de una banda de conducción más ancha en los semiconductores que en los aislantes.

18.5. Para un semiconductor intrínseco, a temperatura ambiente, la concentración de huecos es de $5 \cdot 10^{16}$ m^{-3}. Si, tras un proceso de dopado y a la misma temperatura, la concentración de huecos disminuye a $1 \cdot 10^{8}$ m^{-3}, la concentración de electrones deberá valer:
a) $2.5 \cdot 10^{25}$.
b) $5 \cdot 10^{8}$.
c) $1 \cdot 10^{8}$.

18.6. En relación a las corrientes debidas a electrones y a huecos, la corriente total a través de un semiconductor viene dada por:
a) La suma de ambas.
b) La diferencia entre ambas.
c) El producto de ambas.

18.7. Cuando se dopa un trozo de silicio con impurezas de arsénico, el semiconductor resultante es extrínseco de tipo p.
a) Verdadero.
b) Falso.

18.8. Cuando se dopa un trozo de silicio con impurezas de aluminio, el semiconductor resultante es extrínseco de tipo p.
a) Verdadero.
b) Falso.

18.9. En un semiconductor extrínseco de tipo n, los portadores de carga son:
a) Electrones.
b) Electrones y huecos, aunque hay más electrones.
c) Electrones y huecos, aunque hay más huecos.

18.10. La concentración intrínseca de portadores depende de la temperatura y es proporcional a:
a) $T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(-E_{IP}/(2k_BT))$.
b) $T^{\frac{2}{3}} \cdot \exp(E_{IP}/(2k_BT))$.
c) $T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(-2E_{IP}/(k_BT))$.

18.11. La concentración de los portadores de carga, en los semiconductores extrínsecos:
a) Es baja en el rango de bajas temperaturas debido a la vibración térmica de la red cristalina.
b) Es baja a altas temperaturas por disminuir la movilidad electrónica.
c) Aumenta en el rango de bajas temperaturas por actuar los dopantes como promotores del mecanismo conductor.

18.12. Cada átomo donante en un semiconductor tipo n a temperatura ambiente:
a) Está cargado positivamente.
b) Está cargado negativamente.
c) Es neutro, como todos los átomos.

18.13. Las posiciones del nivel de Fermi, para semiconductores tipo n y p, pueden determinarse mediante $E_F = E_i + k_BT \ln(n/n_i)$ y $E_F = E_i + k_BT \ln(p/n_i)$, respectivamente.
a) Verdadero.
b) Falso.

18.14. Respecto a la resistividad eléctrica:

a) En los metales aumenta y en los semiconductores intrínsecos, disminuye al aumentar la temperatura.

b) En los metales disminuye y en los semiconductores extrínsecos aumenta al aumentar la temperatura.

c) Tanto en metales como en semiconductores varía linealmente con la temperatura.

18.15. La dependencia térmica de la conductividad en un semiconductor intrínseco es exponencial, con una energía de activación de $E_{IP}/2$.

a) Verdadero.

b) Falso.

18.16. La pendiente de un gráfico $\ln\sigma$-$1/T$ para un semiconductor intrínseco con intervalo prohibido E_{IP} es:

a) $E_{IP}/(2k_B)$.

b) $-E_{IP}/(2k_B)$.

c) E_{IP}/k_B.

18.17. En un semiconductor extrínseco, a temperaturas muy bajas, todas las impurezas están ionizadas, por lo que se llega a su región de agotamiento.

a) Verdadero.

b) Falso.

18.18. El silicio contiene $5\cdot10^{28}$ átomos/m^3. Si se dopa con átomos de arsénico, en una concentración atómica de 4 partes por millón de arsénico, en la región de agotamiento, la concentración de electrones libres será aproximadamente:

a) $4\cdot10^{23}$ electrones/m^3.

b) 10^{23} electrones/m^3.

c) $2\cdot10^{23}$ electrones/m^3.

18.19. La movilidad de los portadores en un semiconductor extrínseco:

a) Depende únicamente de la temperatura.

b) Depende únicamente del nivel de dopado.

c) Depende tanto del nivel de dopado como de la temperatura.

d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

18.20. En un semiconductor uniformemente dopado, la difusividad y movilidad de los portadores están interrelacionadas por la relación de Einstein $D/\mu = k_B T/e$.

a) Verdadero.

b) Falso.

18.21. En una unión pn, existe una diferencia de potencial a través de la región de empobrecimiento, de modo que:

a) El lado p de dicha región es positivo, mientras que el lado n es negativo.

b) El lado n de dicha región es positivo, mientras que el lado p es negativo.

c) Ambos lados son negativos, pero la carga del lado n es mayor en valor absoluto.

18.22. En un transistor de efecto campo, la corriente está determinada por un único tipo de portador.

a) Verdadero.

b) Falso.

18.23. Para el caso de soluciones sólidas semiconductoras del tipo $A_{(x)}B_{(1-x)}$, la ley de Vegard puede emplearse para calcular:

a) Tanto su parámetro reticular como su intervalo prohibido.

b) Su parámetro reticular, pero no su intervalo prohibido.

c) Su intervalo prohibido, pero no su parámetro reticular.

d) Ni su intervalo prohibido ni su parámetro reticular.

18.24. La conductividad de un semiconductor amorfo está regida por la distancia que es capaz de recorrer un electrón de conducción antes de ser reatrapado.

a) Verdadero.

b) Falso.

18.25. El denominado proceso de oxidación en los polímeros semiconductores consiste en extraer un electrón de la cadena polimérica rompiendo el enlace simple entre dos átomos de C.

a) Verdadero.

b) Falso.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

Solución de las preguntas tipo test

18.1. (a); **18.2.** (b); **18.3.** (c); **18.4.** (c); **18.5.** (a); **18.6.** (a); **18.7.** (b); **18.8.** (a); **18.9.** (b); **18.10.** (a); **18.11.** (c); **18.12.** (a); **18.13.** (b); **18.14.** (a); **18.15.** (a); **18.16.** (b); **18.17.** (b); **18.18.** (c); **18.19.** (a); **18.20.** (b); **18.21.** (b); **18.22.** (a); **18.23.** (a); **18.24.** (a); **18.25.** (b).

CAPÍTULO 19

Propiedades eléctricas de los materiales

Aislantes

CONTENIDO

19.1. Conducción en aislantes
19.2. Comportamiento dieléctrico
19.3. Fenómenos dieléctricos
19.4. Materiales aislantes de interés tecnológico

RECURSOS DIGITALES

Nota 19.1. El campo local de Lorentz
Nota 19.2. Polarizabilidad electrónica
Nota 19.3. Polarizabilidad iónica
Nota 19.4. ¿Por qué se alinean los dipolos con el campo?
Nota 19.5. La ley de Langevin
Nota 19.6. Constante dieléctrica compleja
Nota 19.7. La tangente de pérdidas
Nota 19.8. La ley de Curie-Weiss
Nota 19.9. Caracterización dieléctrica

Adenda: Condensadores eléctricos

© Ediciones Paraninfo

19.1. Conducción en aislantes

Los materiales aislantes son materiales que, por definición, conducen mal la corriente eléctrica, es decir, *aíslan* de ella. Habitualmente, el término *dieléctrico* es empleado como sinónimo de *aislante*, aunque, más adelante, se matizará este concepto.

Comenzaremos nuestro estudio preocupándonos de cuál es la razón de la escasa conductividad de los aislantes, y las condiciones bajo las cuales ese comportamiento se ve drásticamente alterado. Nos apoyaremos para ello, como hicimos con conductores y semiconductores, en los modelos de enlace y de bandas. En la segunda parte del capítulo, abordaremos ese otro aspecto de estos materiales que constituye su naturaleza *dieléctrica*.

En los materiales aislantes habituales, el enlace interatómico es covalente, iónico o iónico-covalente; muy fuerte en cualquier caso y, en general, mucho más fuerte que el enlace característico de los materiales semiconductores. Así pues, los electrones de valencia estarán fuertemente ligados a átomos individuales o serán compartidos por ellos. En otras palabras, estos electrones estarán tan localizados que no tendrán libertad para moverse dentro del cristal, por lo que el material no podrá conducir (Figuras 19.1a y 19.1b).

Un caso especial de aislantes con enlace de tipo covalente lo constituyen buena parte de los materiales moleculares. En estos, el enlace covalente une los distintos átomos que constituyen las moléculas, pero, entre molécula y molécula solo existen fuerzas secundarias (Figura 19.1c). Los electrones de estos materiales también están fuertemente ligados a sus respectivos enlaces, de modo que tampoco podrán participar en la conducción. En los materiales moleculares líquidos, es posible cambiar este comportamiento añadiendo iones en disolución que, como cargas que son, se convierten en portadores de corriente. En los materiales moleculares gaseosos, solo cuando las moléculas se ionizan o se disocian, ya sea por efecto de radiación ionizante (como la ultravioleta o los rayos X), de elevadísimas temperaturas, o muy bajas presiones, el material puede llegar a conducir (se dice entonces que el material se ha convertido en *plasma*).

Desde el punto de vista energético, la mayor fortaleza del enlace se traduce en un intervalo prohibido tan ancho que los electrones de la banda de valencia (BV) no tienen energía suficiente para promocionar a la banda de conducción (BC), a menos que la temperatura aumente enormemente o que el material se someta a un campo eléctrico muy intenso (Figura 19.2).

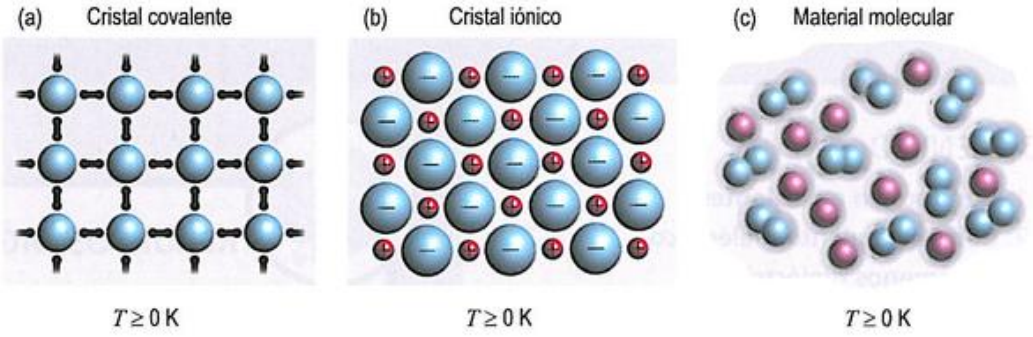


Figura 19.1. (a) Material aislante con enlace covalente (los enlaces se representan mucho más gruesos que en la Figura 18.1, correspondiente a un semiconductor, con objeto de recalcar que la fortaleza del enlace en los aislantes es mucho mayor que la de los semiconductores). (b) Material aislante con enlace iónico. (c) Material aislante molecular (enlace covalente y secundario).

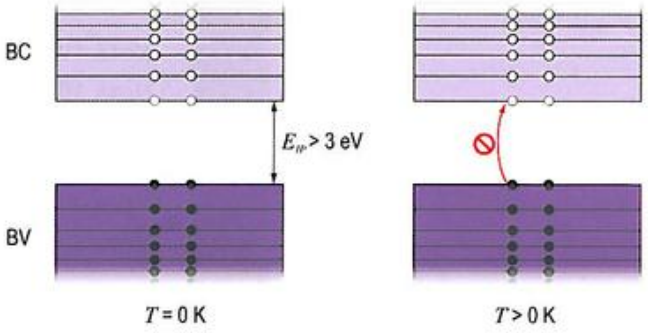


Figura 19.2. Aunque cualitativamente la estructura de bandas de semiconductores y aislantes es similar, la diferencia estriba en la mayor amplitud del intervalo prohibido (E_{ip}) de los aislantes, que suele superar los 3 eV. Esta energía es claramente superior a la que pueden adquirir los electrones por efecto de la temperatura, de solo 0.026 eV a temperatura ambiente.

19.1.1. Ruptura dieléctrica

Sea cual sea la causa, cuando un *aislante* comienza a ser atravesado por corrientes de intensidades significativas, se dice que se ha producido la **ruptura dieléctrica**[1]. Generalmente, la ruptura dieléctrica aparece como un aumento brusco de la corriente que atraviesa el material aislante cuando se ve sometido a un campo eléctrico superior a cierto valor límite. El valor máximo del campo eléctrico que es capaz de soportar un material aislante sin que se produzca la ruptura se denomina **rigidez dieléctrica**, $\mathcal{E}_R$, y resulta ser un parámetro muy a tener en cuenta en el diseño de aplicaciones eléctricas. Como la *rigidez dieléctrica* tiene dimensiones de campo eléctrico, en el S.I., se expresará en V/m.

La ruptura dieléctrica es un proceso complejo. A pesar de que el fenómeno es conocido desde hace mucho tiempo, los detalles de los mecanismos que provocan la ruptura son aún objeto de investigación. Bajo campos eléctricos muy elevados, los escasos electrones de conducción se aceleran a energías tan altas que, al colisionar con los átomos, pueden llegar a arrancarles electrones (esta es otra forma de decir que pueden excitar electrones desde la banda de valencia a la de conducción). Asimismo, los electrones arrancados serán acelerados por el campo y acabarán colisionando con otros átomos, arrancándoles nuevos electrones, de manera que puede generarse un *efecto avalancha* que se traduce en un aumento muy rápido de la corriente (Figura 19.3).

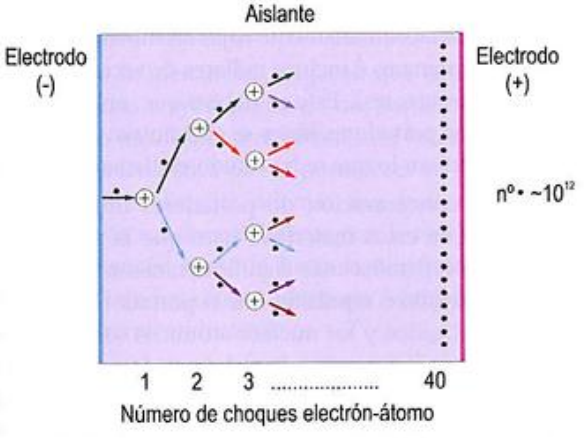


Figura 19.3. Esquema de una ruptura dieléctrica por avalancha de electrones libres. Un electrón libre del material (o arrancado del electrodo metálico) es fuertemente acelerado e inicia un proceso en cadena de ionización de átomos. Los electrones arrancados vuelven a arrancar otros electrones, de modo que el número de ellos crece rapidísimamente en progresión geométrica. Si se supone que cada electrón libre arranca otro (solo uno), por cada colisión, tendremos dos electrones (el incidente y el arrancado), que desde entonces siguen actuando por separado. Al cabo de varias generaciones, por ejemplo cuarenta, el número de electrones implicados será enorme ($2^{40} \simeq 10^{12}$) y se producirá la *ruptura*.

[1] O también *disrupción dieléctrica*. En inglés aparece habitualmente como *dielectric breakdown*.

El proceso suele llevar asociado un fuerte incremento de la temperatura local debido a que los átomos del material intensifican su vibración como consecuencia de la energía cinética que le ceden los impactos electrónicos. A su vez, este aumento local de la temperatura puede provocar un aumento del número de portadores, por lo que el proceso se realimenta. La ruptura dieléctrica suele provocar el deterioro irreversible del material porque origina caminos eléctricos de material completamente fundidos, siguiendo un patrón arborescente, como el que se observa en la Figura 19.4.

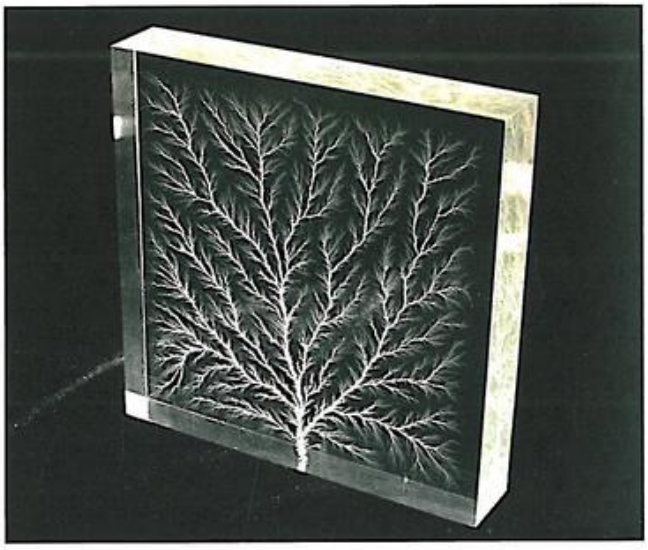


Figura 19.4. Estructura arborescente de los caminos eléctricos de material fundido provocados por la ruptura dieléctrica de un material aislante sólido (imagen cortesía de Bert Hickman, www.teslamania.com).

Experimentalmente, se ha constatado, además, que el campo eléctrico de ruptura disminuye a medida que aumenta el espesor de la muestra[2]. Esto es consistente con el hecho de que el aumento del espesor del material permite el desarrollo de avalanchas más grandes, por lo que se requerirán campos eléctricos más bajos para desencadenar la ruptura. Pese a ello, la rigidez no crece indefinidamente al disminuir el espesor, y esto choca con los intereses de la industria microelectrónica, empeñada en fabricar dispositivos electrónicos cada vez más pequeños. La razón de ello es que, en algunos dispositivos (de la denominada *tecnología MOS de efecto campo*), es preciso aislar el cristal de silicio semiconductor de una capa metálica, lo que se hace mediante una capa fina de varias decenas de nanómetros del aislante SiO_2. Esta fina capa ha de ser capaz de soportar campos eléctricos del orden de 100 $MV \cdot m^{-1}$. La obligada reducción del espesor, para conseguir dispositivos más peque-

[2] Además de la expresión más simple, $\mathcal{E}_R \propto 1/d$, siendo d el espesor del material, se han propuesto otras expresiones, válidas para muestras muy finas, tales como $\mathcal{E}_R \propto 1/\log d$ o $\mathcal{E}_R \propto 1/\sqrt{d}$, que han sido confirmadas experimentalmente para ciertos materiales.

© Ediciones Paraninfo

ños, puede hacer que se superen estos valores, a menos que se reduzcan los valores de tensiones implicados, ya que la rigidez no aumenta suficientemente.

Tabla 19.1. Propiedades típicas de algunos aislantes eléctricos.

Material	Rigidez dieléctrica (MV/m)	Resistividad eléctrica (Ω·m) a 300 K
Materiales cerámicos		
Alúmina (Al_2O_3)	13.4	10^{13} - 10^{14}
Amianto	12	10^{14} - 10^{16}
Circona (ZrO_2)	11.4	10^{6} - 10^{7}
Cuarzo (SiO_2)	10	$>10^{16}$
Mármol	15	10^{7} - 10^{9}
Mica	118	10^{11} - 10^{15}
Porcelana	35 - 160	10^{10} - 10^{12}
Rutilo (TiO_2)	6	10^{13} - 10^{15}
Titanato de bario ($BaTiO_3$)	6	10^{6} - 10^{13}
Titanato de estroncio ($SrTiO_3$)	8	10^{6} - 10^{13}
Vidrio Pyrex	14	10^{12}
Vidrio sódico-cálcico	9.8 - 13.8	10^{9} - 10^{11}
Materiales moleculares		
Aceite	11.8	$>10^{10}$
Aceite de silicona	15	10^{12}
Aire	3	10^{16}
Ámbar	118	10^{16}
Materiales poliméricos		
Baquelita	24	10^{12}
Cartón	20	10^{8} - 10^{11}
Cera de abejas	-	10^{12} - 10^{13}
Policloruro de vinilo (PVC)	13.8 - 19.7	10^{12} - 10^{14}
Ebonita	40	10^{13} - 10^{15}
Goma natural	100 - 215	10^{13} - 10^{16}
Mylar	20	10^{16}
Nailon-6,6	23.6	10^{11} - 10^{13}
Neopreno	15.7 - 27.6	10^{9} - 10^{11}
Papel (seco)	15	10^{10}
Parafina	29	10^{16}
Plexiglás	19.7	10^{13}
Poliestireno	19.7	10^{17} - 10^{19}
Polietileno	18.9 - 21.7	10^{15} - 10^{18}
Resina epóxido	16	10^{12} - 10^{13}
Silicona	26 - 36	10^{8} - 10^{12}
Teflón (PTFE)	19.7	10^{15} - 10^{16}

La Tabla 19.1 muestra valores de resistividad y rigidez dieléctrica de algunos aislantes típicos. La medida de la rigidez dieléctrica suele hacerse mediante la aplicación sobre la muestra de tensiones crecientes, en forma de escalón, y con una duración determinada. A medida que aumenta la tensión, también aumentan las inestabilidades de la corriente, por lo que se define la *rigidez dieléctrica* como el valor del campo eléctrico por encima del cual la corriente supera cierto valor previamente establecido.

Ejercicio resuelto 19.1

La rigidez dieléctrica del SiO_2 es de 700 kV/mm. Calcule el espesor mínimo que ha de tener una película de SiO_2 para que soporte una tensión de 5 V sin que llegue a producirse la ruptura dieléctrica.

19.1.2. Corrientes de fuga por conducción electrónica

Incluso sin llegar a alcanzar la ruptura dieléctrica, en los aislantes, son posibles pequeñísimas intensidades de corriente, llamadas habitualmente **corrientes de fuga**[1]. El mayor valor de E_{IP} se traduce en una escasísima población de portadores libres y ello justifica, en parte, los bajísimos valores de la conductividad en los aislantes. Pero sucede, además, que no solo la concentración de portadores libres es muy pequeña, también resultan extraordinariamente bajas las movilidades de los portadores (centenares e incluso millares de veces menor que en los semiconductores). Esto se debe a que, en los materiales aislantes, los portadores libres se encuentran en un *estado combinado* y forman lo que se ha venido en llamar **polarones**.

La escasa concentración de portadores libres (electrones o huecos) en estos materiales hace que la presencia de uno de ellos se perciba más significativamente, ya que las fuerzas de atracción o repulsión que el portador ejerce sobre los electrones ligados y los núcleos atómicos son suficientes para distorsionar ligeramente la red de su inmediata vecindad, esto es, para *polarizarla*[2]. (Observe que es necesario que los portadores sean poco numerosos; si fueran muchos, sus efectos se cancelarían mutuamente). Sucede entonces que el portador queda eléctricamente *vinculado* al entorno perturbado. El conjunto formado por la región de red deformada y

[1] Obviamente, las corrientes de fuga producen un ligerísimo calentamiento por efecto Joule, es decir, disipan energía eléctrica que se transforma en energía térmica. Estas pérdidas son denominadas comúnmente *óhmicas* para diferenciarlas de otro tipo de pérdidas que se estudiarán más adelante.

[2] Acostúmbrese a esta palabra pues la utilizaremos bastantes veces en este capítulo. Recuerde que *polarización* siempre significa una separación de cargas (o polos) que originará, como veremos, un momento dipolar.

el electrón (o hueco) causante de su deformación se denomina *polarón* (Figura 19.5).

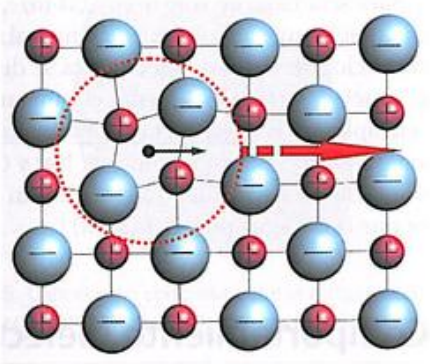


Figura 19.5. Representación bidimensional de un polarón en un cristal iónico, que muestra el portador libre, en este caso un electrón, que deforma la red cristalina a su paso (atrayendo a los iones positivos y repeliendo a los de carga negativa). La zona distorsionada de la red y el portador constituyen una única entidad, cuyos protagonistas (a excepción del propio portador) cambian con el tiempo. La carga neta del polarón representado sería igual a la del electrón individual, pero su masa efectiva será mucho mayor.

Como, bajo la acción de un campo eléctrico, el portador de carga se traslada junto con su región polarizada (aunque los iones implicados vayan cambiando durante el avance), se puede pensar que el polarón constituye una especie de partícula compuesta de mayor masa, una **cuasipartícula**[5]. Así, en los aislantes, el mecanismo principal de transporte de carga es de tipo *polarónico* (electrones o huecos más su séquito iónico).

Dado que la inercia del conjunto que constituye el polarón es mucho mayor que la de un portador libre, se entiende que su movilidad será millares de veces menor que la movilidad característica de los portadores en conductores y semiconductores. Resulta, además, que la movilidad de los polarones varía exponencialmente con la temperatura, y no de forma potencial como lo hacía la movilidad de los portadores libres en los semiconductores intrínsecos (recuerde que para los semiconductores, $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$).

Por último, hay que decir que los polarones son suficientemente estables como para que sobrevivan bajo la acción de campos eléctricos no demasiado intensos. Sin embargo, si estos son suficientemente intensos, la energía suministrada por el campo logrará liberar a los electrones (o huecos) de su estado combinado y, como consecuencia de ello, su movilidad se verá incrementada fuertemente; condición necesaria para que pueda desencadenarse el fenómeno de avalancha que describimos en el apartado anterior.

[5] El *polarón* no será la única cuasipartícula con la que nos topemos; en el Capítulo 21, presentaremos otra cuasipartícula: el *fonón*. Y, sin ir más lejos, puede pensar que los *pares de Cooper*, que introdujimos en el Capítulo 17 para explicar la superconductividad, también son cuasipartículas.

19.1.3. Corrientes de fuga por conducción iónica

El mecanismo que hace posible la conducción en los aislantes no siempre es ocasionado por la generación de pares electrón-hueco (por salto de electrones de la BV a la BC). En los materiales cerámicos iónicos, por ejemplo, es posible otra forma de contribuir a la corriente eléctrica. Los iones de los materiales iónicos poseen carga eléctrica y, consecuentemente, pueden migrar o difundirse por la acción de un campo eléctrico, siempre que existan vacantes en la estructura. El movimiento neto de estos iones cargados supone una corriente eléctrica, que se superpondrá a la debida al movimiento electrónico si la hubiera. (Obviamente, los aniones y cationes se moverán en sentidos opuestos y, dada la diferencia de tamaños, sus movimientos no resultarán igualmente propicios).

La conductividad total de un material iónico, σ, será, por tanto, igual a la suma de las contribuciones electrónica (σ_e) e iónica (σ_i), es decir:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_i \tag{19.1}$$

siendo la contribución electrónica extraordinariamente pequeña[6].

Tal como ya hicimos en el capítulo anterior con electrones y huecos, podemos ahora asociar a cada especie iónica (aniones y cationes) una movilidad (μ_i) que viene dada por la **relación de Einstein**:

$$\mu_i = \frac{(z_i e) D_i}{k_B T} \tag{19.2}$$

y que la relaciona directamente con su difusividad (D_i) y con su valencia (z_i). Por otro lado:

$$D_i = D_{0i} \exp\left(-E_i / k_B T\right) \tag{19.3}$$

siendo E_i la energía de activación para la difusión de la especie i, y D_{0i}, una constante independiente de T.

Con todo, la contribución a la conductividad de la especie iónica i, de la que existen n_i iones por unidad de volumen, se calculará como:

$$\sigma_i = n_i (z_i e) \mu_i = n_i (z_i e)^2 D_{0i} \frac{\exp\left(-E_i / k_B T\right)}{k_B T} \tag{19.4}$$

[6] Justo lo contrario de lo que sucede con los metales. Conceptualmente, al menos, también en los metales habría que tener en cuenta la contribución debida a los iones de la red metálica. No obstante, esta contribución es minúscula comparada con la debida a los electrones, de modo que puede ser, justificadamente, despreciada.

© Ediciones Paraninfo

Por otro lado, como sabemos por la Expresión (18.14), la contribución electrónica viene dada por:

$$\sigma_e = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{IP}}{2k_B T}\right) \qquad (19.5)$$

Así pues, tanto la contribución iónica como la electrónica aumentan exponencialmente con la temperatura. Insistimos, no obstante, que la magnitud de la conductividad neta es extraordinariamente pequeña, por lo que la mayoría de los materiales iónicos siguen siendo aislantes incluso a temperaturas elevadas[7].

Ejercicio resuelto 19.2

Calcule la conductividad debida al movimiento de los cationes Mg^{2+} en el MgO a la temperatura de 1000 °C.

Datos: El MgO tiene la red cristalina del NaCl y su parámetro reticular es de 3.96 Å. Para el catión Mg^{2+}, $D_0 = 2.49 \cdot 10^{-5}$ m²/s, $Q = 3.30 \cdot 10^5$ J/mol, $R = 8.31$ J/(K·mol) y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

La conducción iónica no es exclusiva de los sólidos iónicos. A temperatura ambiente, gases como el nitrógeno o el oxígeno no deberían contener iones, a no ser por la acción de ciertas radiaciones ionizantes como la luz ultravioleta, los rayos X o la radiactividad. Por ejemplo, la luz ultravioleta puede arrancar un electrón de una molécula de nitrógeno, N_2, originando N_2^+, un ion molecular con una carga $+e$. El electrón liberado es una carga negativa que puede permanecer libre o puede eventualmente fijarse a cierta molécula como un electrón *extra*, formando así un ion negativo molecular. La molécula de oxígeno tiene una fuerte afinidad por captar electrones extras; cuando el aire se ioniza, los iones más comunes son N_2^+ y O_2^-. Como sucede que la conductividad del gas parcialmente ionizado depende del número de iones presentes, que, a su vez, dependerá de la intensidad de la radiación ionizante, no es posible dar un único valor para la conductividad de un gas. Por último, hay que señalar que la temperatura también es capaz de producir la ionización de un gas, pero se requieren para ello temperaturas extraordinariamente elevadas, ya que la energía necesaria para ionizar una molécula es típicamente varios centenares de veces el valor medio de la energía térmica de una molécula a 300 K.

A temperatura ambiente, en el agua pura, aproximadamente una por cada mil millones de moléculas estarán disociadas en iones negativos, OH^-, e iones positivos H^+ (realmente, el ion positivo aparece como H_3O^+, como resultado de la unión $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$). Esto representa una cantidad de $6 \cdot 10^{13}$ iones negativos y un número igual de iones positivos por cada centímetro cúbico de agua[8]. Como la cantidad de portadores de corriente es pequeña, la conductividad eléctrica del agua pura será baja, de solo $4 \cdot 10^{-6}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$, pero algo más alta de lo típicamente aislante. Si añadimos al agua alguna sal (como el cloruro sódico), sus cristales se disociarán y, con ello, se incrementará enormemente el número de iones libres. Por ejemplo, en el agua de mar, típicamente, existen unos 10^{20} iones por cm³ (mayoritariamente, Na^+ y Cl^-), lo que explica por qué su conductividad eléctrica es un millón de veces mayor que la del agua pura, ~4 $(\Omega \cdot m)^{-1}$.

19.2. Comportamiento dieléctrico

Los materiales eléctricamente aislantes son imprescindibles en nuestra tecnología eléctrica. Aunque el carácter aislante fuera su única virtud, ya tendrían garantizado con ello un lugar preferente. Pero resulta, además, que todos ellos, en mayor o menor medida, tienen *naturaleza dieléctrica*. El término *dieléctrico*, que etimológicamente significa «no eléctrico», alude a otra cualidad de los aislantes distinta (aunque vinculada) de su incapacidad para conducir la corriente eléctrica. La *cualidad dieléctrica* se refiere a la capacidad para *apantallar* (hacer disminuir) el valor del campo eléctrico en el interior del propio material.

19.2.1. Polarización de la materia

Cuando un material conductor es sometido a un campo eléctrico $\vec{\mathcal{E}}_0$, tiene lugar una *polarización* del material, por la cual los electrones libres del conductor se desplazan en sentido opuesto al del campo, acumulándose en una de las caras de la muestra, en tanto que la cara opuesta, despoblada de electrones, quedará con carga neta positiva. Esta inducción de cargas o *polarización* origina un campo eléctrico $\vec{\mathcal{E}}_M$ que compensa exactamente al campo eléctrico externo $\vec{\mathcal{E}}_0$, dado que se dispone de tantos electrones libres como sean necesarios. En estas circunstancias, el campo eléctrico en el interior del conductor es nulo (Figura 19.6). Este fenómeno es conocido como **apantallamiento** del campo en el interior de un conductor.

El comportamiento de un material aislante debe ser totalmente diferente, dado que sus cargas tienen muy limitada su capacidad de movimiento. Es este nuevo aspecto del comportamiento de los aislantes el que les confiere el nombre de *dieléctricos*. Aunque, muy a menudo, los términos *aislante* y *dieléctrico* se utilizan como sinónimos, lo cierto es que lo son

[7] Salvo los óxidos no estequiométricos que estudiamos en el capítulo anterior.

[8] Esta cifra puede calcularse recordando que el agua pura posee un pH = 7. Esto significa que la concentración de iones H^+ será $[H^+] = 10^{-7}$ moles/L = 10^{-10} moles/cm³ = $6.022 \cdot 10^{13}$ *iones*/cm³.

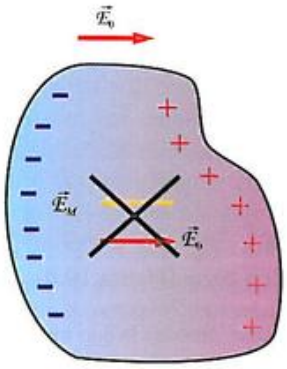


Figura 19.6. Cancelación completa entre el campo eléctrico aplicado y el inducido en el interior de un material conductor.

con algunos matices: si un buen dieléctrico debe ser un buen aislante, no es cierto que el mejor de los aislantes sea el mejor de los dieléctricos[9]. Estudiaremos ahora, con cierto detalle, el carácter dieléctrico de los materiales aislantes.

La constante dieléctrica

Supongamos un condensador de placas plano-paralelas en el vacío, separadas una distancia d (Figura 19.7a). Si se aplica una diferencia de potencial V_0 entre las placas, estas quedarán cargadas con $+Q_0$ y $-Q_0$, y se establecerá entre ellas un campo eléctrico que valdrá:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{V_0}{d} \tag{19.6}$$

Si, manteniendo ahora la carga del condensador constante, se coloca entre las placas un bloque de material dieléctrico y se mide la diferencia de potencial entre las placas, se comprueba que esta disminuye hasta un valor V (no nulo), que depende de la naturaleza del dieléctrico (Figura 19.7b). Como consecuencia de ello, el campo eléctrico se reducirá hasta un cierto valor $\mathcal{E}$:

$$\mathcal{E} = \frac{V}{d} \tag{19.7}$$

tal que $\mathcal{E} < \mathcal{E}_0$, puesto que $V < V_0$.

Esto es, el dieléctrico da lugar a un **apantallamiento parcial** del campo eléctrico. Desde un punto de vista práctico, la disminución de la diferencia de potencial se traduce en un incremento de la *capacidad eléctrica* del condensador, que se define como el cociente entre la carga libre depositada sobre las placas y la diferencia de potencial entre estas. En efecto,

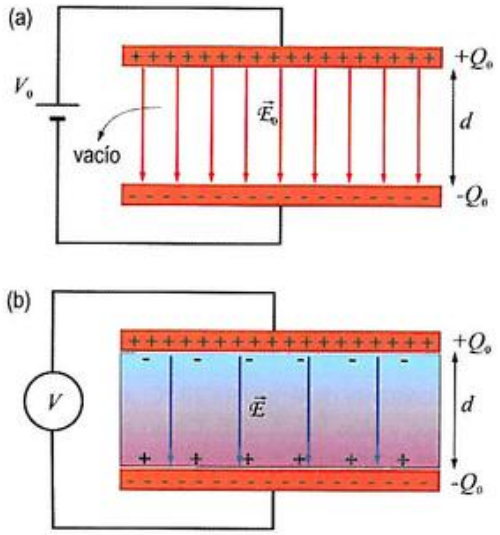


Figura 19.7. (a) Condensador en el vacío que se conecta a una batería que aplica una diferencia de potencial V_0. (b) El espacio entre las placas se rellena por un bloque de dieléctrico y la batería se reemplaza por un voltímetro.

si C_0 es la capacidad antes de introducir el dieléctrico y C, la resultante tras su introducción, se tendrá que:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{Q_0/V}{Q_0/V_0} = \frac{V_0}{V} = \frac{\mathcal{E}_0}{\mathcal{E}} \equiv \varepsilon_r \tag{19.8}$$

La constante adimensional ε_r se denomina **constante dieléctrica**[10] e indica, entre otras cosas, cuántas veces mayor es el campo eléctrico impuesto externamente que el campo resultante en el interior del dieléctrico. A partir de esta constante dieléctrica, puede definirse la denominada *permisividad*[11] *eléctrica de un medio*, ε, como el producto $\varepsilon \equiv \varepsilon_r\, \varepsilon_0$, donde ε_0 es la *permisividad eléctrica del vacío*, una constante universal cuyo valor es $8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m (recuerde que $F = C \cdot V^{-1}$).

Tenga presente que, en el análisis que hemos realizado, el condensador en el que introdujimos el dieléctrico no formaba parte de ningún circuito, es decir, que la carga libre depositada sobre sus placas no cambiaba al introducir el dieléctrico. Esto es cierto si el condensador es cargado, y desconectado de la batería antes de insertarle el bloque dieléctrico. Si este se inserta con el condensador conectado a la fuente de tensión, esta suministrará más cargas libres para mantener inalterada la diferencia de potencial. En este caso, la carga libre sobre las placas se incrementará, precisamente, en un factor ε_r, y también aumentará la capacidad en el mismo factor. Experimentalmente, se comprueba que, para un

[9] El mejor de los materiales aislantes es aquel que tiene la conductividad eléctrica más baja, mientras que el mejor de los dieléctricos es aquel que tiene la constante dieléctrica más alta. Un aspecto no implica el otro, aunque, para ser dieléctrico, se ha de ser aislante.

[10] Nótese que, realmente, podríamos decir que un metal es un caso límite para el que $\varepsilon_r \to \infty$. Pero no; el dieléctrico debe tener también una conductividad pequeña, lo que no cumple el metal.

[11] También *permitividad*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

condensador de placas plano-paralelas, la capacidad viene dada por la expresión[12]:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \qquad (19.9)$$

La Tabla 19.2 muestra los valores de la constante dieléctrica para algunos materiales seleccionados.

[12] Encontrará una demostración teórica en cualquier libro de Física General

El vector polarización

Ahora bien, ¿cómo explicar este *debilitamiento* del campo eléctrico? Obviamente, tiene que deberse a un mecanismo parecido al ya explicado para los metales, aunque menos eficiente. De algún modo, el material dieléctrico «se las ingenia» para acumular cargas positivas y negativas en caras opuestas, lo que induce un campo eléctrico (**campo inducido** o **despolarizador**, $\vec{E}_M$) que se opone al campo externo, contrarrestándolo en parte (Figura 19.8).

Tabla 19.2. Constante dieléctrica (a 20 °C, a menos que se indique lo contrario) de algunos materiales seleccionados. Se muestran datos para bajas y altas frecuencias. Como se analizará más adelante, la *constante dieléctrica* depende de la frecuencia del campo aplicado, si este es alterno.

Material	ε_r	
	A 60 Hz	A 10^6 Hz
Materiales cerámicos		
Alúmina (Al_2O_3)	9.1	8.9
Amianto	3.1	2.8
Circona (ZrO_2)	12.5	12.5
Cuarzo (SiO_2)	3.78	3.78
Mármol	8	8
Mica	7	7
Porcelana	5.5	5
Rutilo (TiO_2)	86	86
Titanato de bario ($BaTiO_3$)	1 250	1 143
Titanato de estroncio ($SrTiO_3$)	332	332
Vidrio Pyrex	4.3	4
Vidrio sódico-cálcico	7-10	7
Materiales moleculares		
Aceite	2.2	2.2
Aceite de silicona	2.2	2.2
Agua (H_2O)	78.4	78.4
Aire	1.00054	1.00054
Ámbar	2.8	2.8
Amoniaco gas (NH_3)	1.0072	-
Amoniaco líquido a -78 °C	25	-
Argón (Ar)	1.00052	-
Dióxido de carbono (CO_2)	1.00092	-
Eteno (C_2H_6)	1.00138	-

Material	ε_r	
	A 60 Hz	A 10^6 Hz
Materiales moleculares (continuación)		
Glicerina	42.5	41
Helio (He)	1.000072	-
Hidrógeno (H_2)	1.00027	-
Nitrógeno (N_2)	1.00055	-
Oxígeno (O_2)	1.00049	-
Materiales poliméricos		
Baquelita	3.7	-
Cartón	3.2	-
Cera de abejas	2.49	2.53
Policloruro de vinilo (PVC)	3.2	2.88
Ebonita	3	2.7
Goma natural	2.4	2.4
Mylar	2.5	2.5
Nailon-6,6	3.8	3.3
Neopreno	6.6	6.3
Papel (seco)	3.3	2.99
Parafina	2.3	2.3
Plexiglás	3.4	2.76
Poliestireno	2.56	2.56
Polietileno	2.26	2.26
Resina epóxido	4.0	3.6
Silicona	3.2	3.1
Teflón	2.1	2.1

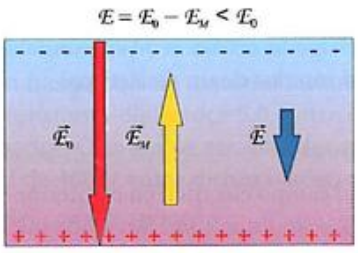


Figura 19.8. En el interior de un dieléctrico, el campo inducido $\vec{\mathcal{E}}_M$ contrarresta parcialmente al campo eléctrico externo $\vec{\mathcal{E}}_0$. El campo eléctrico resultante será menor que el aplicado, pero no nulo, como sucede en los conductores.

Si $\vec{\mathcal{E}}_0$ es el campo externo aplicado y $\vec{\mathcal{E}}$, el campo macroscópico neto en el interior del dieléctrico, se verificará la siguiente igualdad vectorial:

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \vec{\mathcal{E}}_M \qquad (19.10)$$

y, dado que $\vec{\mathcal{E}}_0$ y $\vec{\mathcal{E}}_M$ tienen sentidos opuestos, la relación se expresará, escalarmente, como:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_M \qquad (19.11)$$

Pero ¿qué sucede realmente en el interior del dieléctrico cuando se somete a la acción del campo eléctrico, $\vec{\mathcal{E}}_0$? Dado que no existen portadores con libertad para moverse, por tratarse de un aislante eléctrico, ¿cómo pueden acumularse cargas de signo contrario en caras opuestas? Evidentemente, no puede haber transporte de carga, pero sí pequeños desplazamientos. Las cargas positivas y negativas del material (electrones, núcleos o iones), que no tienen plena libertad para participar en la conducción, sí pueden, en cambio, desplazarse ligeramente de sus posiciones de equilibrio. Esto origina **dipolos eléctricos**, cuyos pequeños campos se suman y contrarrestan en parte el campo impuesto externamente, tal como se ilustra en la Figura 19.9. (El mecanismo señalado es, como veremos más adelante, solo uno de los posibles).

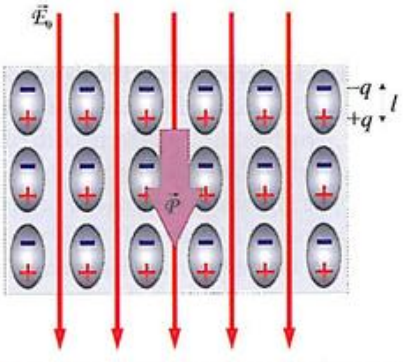


Figura 19.9. Si los materiales dieléctricos estuvieran constituidos por dipolos eléctricos como los mostrados, que, de algún modo, pudieran alinearse con la dirección del campo, resultaría fácil explicar la polarización limitada, $\vec{\mathcal{P}}$, que exhiben estos materiales.

Un *dipolo eléctrico* está formado por dos cargas iguales, pero de signo opuesto ($+q$ y $-q$), separadas una distancia l. La propiedad que caracteriza a un dipolo eléctrico es su **momento dipolar eléctrico**, $\vec{p}$, que se define como el vector de *módulo* ql, *dirección* la de la recta que une las dos cargas, y *sentido* de la negativa a la positiva.

El vector momento dipolar por unidad de volumen de todo el material se denomina **polarización** y lo designaremos por $\vec{\mathcal{P}}$. Si $\vec{p}_i$ es el momento dipolar elétrico de un átomo o molécula particular, para una muestra de volumen V que posee N átomos o moléculas, la polarización se calcula como:

$$\vec{\mathcal{P}} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N} \vec{p}_i \qquad (19.12)$$

Dado que el momento dipolar eléctrico es, dimensionalmente, *carga* × *distancia*, esto es, C·m, las dimensiones de la polarización, $\mathcal{P}$, serán (C·m)/m³ = C/m², o sea, carga por unidad de superficie (dimensiones de *densidad superficial de carga*).

Por otra parte, como el campo aportado por la materia es consecuencia de la polarización, es lógico que $\mathcal{E}_M$ y $\mathcal{P}$ estén relacionados. Aunque esta relación no siempre es simple, en la geometría que estamos considerando, $\vec{\mathcal{E}}_M$ y $\vec{\mathcal{P}}$ son antiparalelos y sus módulos cumplen que $\mathcal{E}_M = \mathcal{P}/\varepsilon_0$.

Llevando la expresión de $\mathcal{E}_M$ a la (19.11), se obtiene que:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \frac{\mathcal{P}}{\varepsilon_0} \qquad (19.13)$$

de aquí, teniendo en cuenta la Expresión (19.8), según la cual, $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0/\varepsilon_r$, y reagrupando, se obtiene:

$$\mathcal{P} = \varepsilon_0\left(1 - 1/\varepsilon_r\right)\mathcal{E}_0 \qquad (19.14a)$$

o bien:

$$\mathcal{P} = \varepsilon_0\left(\varepsilon_r - 1\right)\mathcal{E} \qquad (19.14b)$$

Es fácil comprender el significado de la polarización si la Expresión (19.14a) se reescribe como $\mathcal{P} = \varepsilon_0\mathcal{E}_0 - \varepsilon_0\mathcal{E}_0/\varepsilon_r$. De este modo, la polarización resulta ser la diferencia de dos términos con dimensiones de densidad superficial de carga (C/m²): la densidad superficial que existiría si no hubiese material alguno entre las placas $(\varepsilon_0\mathcal{E}_0)$[11], y la densidad de carga neta que

[11] La cantidad $\varepsilon_0\mathcal{E}_0 = \varepsilon_0\varepsilon_r\mathcal{E}$ aparece nombrada en muchos textos como $\mathcal{D}$, debido a que es denominada *campo de desplazamiento eléctrico*. Se trata de una magnitud auxiliar, no accesible experimentalmente, y que origina no poca confusión. Por ello, hemos preferido no introducirla. Para los objetivos que aquí nos atañen, no se pierde nada con ello. Para complicar más las cosas, muchos autores introducen otra magnitud denominada *susceptibilidad eléctrica*, χ_e, definida como $\chi_e = \varepsilon_r - 1$, que aquí tampoco utilizaremos, en pro de una saludable simplicidad.

© Ediciones Paraninfo

resulta cuando se ha intercalado el dieléctrico ($\varepsilon_0 \mathcal{E}_0/\varepsilon_r = \varepsilon_0 \mathcal{E}$). De modo que *la polarización representa la densidad superficial de carga que aporta el dieléctrico (la densidad de carga ligada, no libre)*. La Figura 19.10 ilustra esto gráficamente.

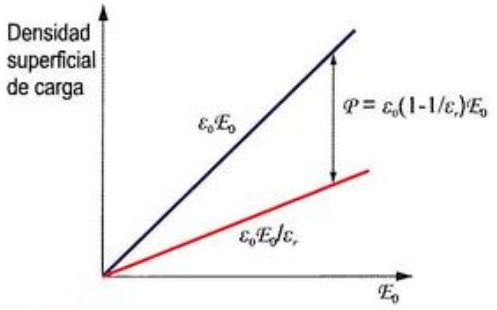


Figura 19.10. Densidad superficial de carga frente al campo eléctrico aplicado. $\mathcal{P}$ es la diferencia de densidad superficial de carga en cada placa de un condensador al vacío, y la que aportaría el material dieléctrico intercalado entre las placas.

No obstante, debe tenerse presente que las Expresiones (19.14) no son verificadas por todos los materiales dieléctricos, sino solo por aquellos que se denominan **dieléctricos lineales** o **paraeléctricos**. Volveremos a tratar esta diferencia en el Apartado 19.3.4.

Ejercicio resuelto 19.3

Considérese un condensador de placas plano-paralelas, con un área por placa de $2.5 \cdot 10^{-3}$ m² y una distancia de separación de 2 mm, al que se aplica una diferencia de potencial de 12 V. Si un material con una constante dieléctrica igual a 5.0 es colocado entre las placas, calcule:

a) La capacidad del condensador, antes y después de intercalar el material dieléctrico.

b) La carga almacenada en cada placa (antes y después).

c) La polarización del material.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y ε_r(aire) = 1.00059.

19.2.2. Mecanismos de polarización

Tendremos ahora que explicar los detalles de la maquinaria atómica que hacen posible la polarización que hemos señalado. Como veremos, el mecanismo no es único. Y dado que no estamos interesados exclusivamente en una descripción cualitativa, sino también predictiva, debemos ser capaces de identificar las variables físicas que nos permiten cuantificar el valor de la polarización a partir de parámetros y características puramente atómicos. Comenzaremos, quizá, por el asunto más peliagudo de todos: ¿qué campo eléctrico siente un átomo en el interior de un dieléctrico?

El campo local

Sabemos que el campo eléctrico en el interior del dieléctrico no es igual a $\vec{\mathcal{E}}_0$, sino que toma un valor inferior dado por $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \vec{\mathcal{E}}_M$ (con $\vec{\mathcal{E}}_M$ dirigido en sentido opuesto al de $\vec{\mathcal{E}}_0$). Este campo interno, $\vec{\mathcal{E}}$, debe entenderse como una media macroscópica del interior del material, que para nada atiende a detalles concretos en la escala atómica. Por ello, el campo que siente cada dipolo en el interior del dieléctrico, y que se llamará **campo local**, no puede ser exactamente igual al campo $\vec{\mathcal{E}}$. Para calcular el campo local, debe sumarse a $\vec{\mathcal{E}}$ el campo creado por los dipolos del entorno inmediato al dipolo considerado y, siendo rigurosos, restar el campo propio que crea este dipolo[14]. En los gases $\mathcal{E}_{loc} \approx \mathcal{E}$, pero en líquidos o sólidos existirá una importante diferencia, y el cálculo se presenta complicado. Lorentz fue el primero en proponer un modo de estimar el campo local (Nota 19.1):

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \vec{\mathcal{E}}_0 + \vec{\mathcal{E}}_M + \vec{\mathcal{P}}/(3\varepsilon_0) \qquad (19.15)$$

o sea:

$$\vec{\mathcal{E}}_{loc} = \vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{P}}/(3\varepsilon_0) \qquad (19.16)$$

Dado que $\vec{\mathcal{E}}$ y $\vec{\mathcal{P}}$ tienen la misma dirección y sentido, podemos reescribir escalarmente la Expresión (19.16) como:

$$\mathcal{E}_{loc} = \mathcal{E} + \mathcal{P}/(3\varepsilon_0) \qquad (19.17)$$

Si tenemos en cuenta la expresión de $\mathcal{P}$ dada por la Expresión (19.14a), se obtiene:

$$\mathcal{E}_{loc} = \frac{(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r}\mathcal{E}_0 \qquad (19.18a)$$

o bien, considerando la Expresión (19.14b):

$$\mathcal{E}_{loc} = \frac{(\varepsilon_r + 2)}{3}\mathcal{E} \qquad (19.18b)$$

[14] Quizá le ayude a entender este punto el siguiente ejemplo. Imagínese un local abarrotado de gente en el que todo el mundo habla en voz alta, incluido usted mismo. El nivel de ruido que llega a sus oídos será una media del que producen todos los asistentes (ruido de fondo), más el de las personas de su entorno inmediato, a los que escuchará mejor porque están más cerca. A ello debería restar el sonido de su propia voz.

Ejercicio resuelto 19.4

Se coloca un bloque de un material aislante, de espesor 1 mm y constante dieléctrica 5.0, entre las placas de un condensador. Cuando se establece una diferencia de potencial de 100 V entre dichas placas, determine:

a) El valor del campo aplicado.

b) El campo macroscópico medio en el interior del dieléctrico.

c) El campo que actúa realmente sobre los átomos del dieléctrico.

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Aditividad de los efectos

Tres son los mecanismos de polarización habituales: **polarización electrónica**, **iónica** y **orientacional**. Debido a su independencia, estos mecanismos contribuyen aditivamente a la polarizabilidad, así pues, podemos decir que:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_e + \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_o \qquad (19.19)$$

En general, la polarización parcial debida a cada mecanismo puede considerarse directamente proporcional al campo[11], por ello, puede escribirse que:

$$\mathcal{P}_x = n\alpha_x \mathcal{E}_{loc} \qquad (19.20)$$

siendo n el número de átomos o moléculas por unidad de volumen y α_x, una constante que se denominará **polarizabilidad**. Las Expresiones (19.19) y (19.20) se traducen en que también pueden considerarse aditivas las distintas polarizabilidades:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o \qquad (19.21)$$

Polarización electrónica

Consideremos un átomo o una molécula aislados. En ausencia de campo, los centros geométricos de las cargas negativas y de las cargas positivas coincidirán, de manera que no existirá momento dipolar alguno. Sin embargo, cuando se aplica un campo eléctrico, los mencionados centros se desplazan en sentido contrario y el átomo o molécula adquiere un momento dipolar inducido $\vec{p}_e$ (Figura 19.11). Como consecuencia de ello, cualquier material constituido por átomos o moléculas adquirirá una polarización, que se denotará como $\vec{\mathcal{P}}_e$, en respuesta al campo eléctrico aplicado. Este mecanismo recibe el nombre de **polarización electrónica** o **inducida** y está presente en todos los materiales dieléctricos, independientemente del tipo de átomos o de moléculas que los constituyen.

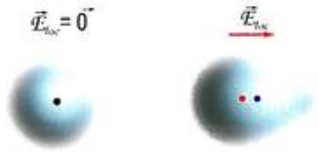


Figura 19.11. Mecanismo de polarización electrónica, según el cual el campo eléctrico local deforma la nube electrónica de los átomos originando un momento dipolar eléctrico $\vec{p}_e$.

Para los valores habituales del campo eléctrico (< 10^6 V/m), el momento dipolar inducido, $\vec{p}_e$, es directamente proporcional al campo eléctrico local, esto es:

$$\vec{p}_e = \alpha_e \vec{\mathcal{E}}_{loc} \qquad (19.22)$$

donde la constante de proporcionalidad α_e se denomina *polarizabilidad electrónica*. Suponiendo el material constituido por átomos perfectamente esféricos, α_e puede calcularse como:

$$\alpha_e = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \qquad (19.23)$$

(En la Nota 19.2, puede encontrar una deducción de esta expresión). En la Tabla 19.3, se muestran las polarizabilidades electrónicas de algunos átomos e iones calculadas de acuerdo con la Expresión (19.23).

Tabla 19.3. Polarizabilidad electrónica de algunos átomos e iones.

Átomo o ion	α_e (F·m²)
Ar	$19.0 \cdot 10^{-41}$
Br	$45.9 \cdot 10^{-41}$
Cl	$33.3 \cdot 10^{-41}$
Cs^+	$26.9 \cdot 10^{-41}$
F^-	$9.45 \cdot 10^{-41}$
He	$2.22 \cdot 10^{-41}$
I	$68.5 \cdot 10^{-41}$
K^+	$10.8 \cdot 10^{-41}$
Kr	$27.3 \cdot 10^{-41}$
Li^+	$0.22 \cdot 10^{-41}$
Na^+	$2.44 \cdot 10^{-41}$
Ne	$4.33 \cdot 10^{-41}$
Rb^+	$16.7 \cdot 10^{-41}$
Xe	$44.3 \cdot 10^{-41}$

[11] Como veremos un poco más adelante, en el caso de la polarización orientacional, esto será cierto siempre que las temperaturas no sean excesivamente bajas.

© Ediciones Paraninfo

Las moléculas *homoatómicas* (como O_2, H_2, etc.) no son esféricas, por lo que la Expresión (19.23) solo puede ser tomada como una aproximación. En estos casos, la polarizabilidad electrónica dependerá necesariamente de la dirección del campo aplicado, ya que las cargas electrónicas que se encuentren más alejadas del núcleo contribuirán en mayor medida a α_e. (En una molécula con forma elipsoidal, por ejemplo, α_e en la dirección del eje mayor será superior que la correspondiente a los ejes más cortos).

La polarización electrónica de todo el material, considerando el efecto conjunto de todos sus átomos, se calcularía como:

$$\vec{\mathcal{P}}_e = n\overline{(\vec{p}_e)} = n\bar{\alpha}_e\vec{\mathcal{E}}_{loc} \qquad (19.24)$$

donde n es el número de dipolos por unidad de volumen y $\overline{(\vec{p}_e)}$ es el momento dipolar electrónico medio.

Ejercicio resuelto 19.5

A la presión de una atmósfera y a 0 °C, se ha determinado la constante dieléctrica del gas neón. Si el valor obtenido fue de 1.00013, calcule:

a) El campo local que actúa sobre cada átomo.

b) El radio atómico del Ne.

c) La distancia que se habrá desplazado la nube electrónica, en promedio, respecto al centro del núcleo si el campo eléctrico aplicado es de 10^5 V/m.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y número atómico del Ne = 10.

Polarización iónica

Un segundo tipo de mecanismo de polarización es posible cuando las moléculas son *heteroatómicas*, más precisamente cuando son *polares* (lo que no es exactamente equivalente). Aunque los átomos de cualquier molécula siempre están unidos por enlace covalente, y este consiste en la compartición de un par de electrones, en una molécula heteroatómica, dada la diferente electronegatividad de sus átomos, el par de enlace no permanece a mitad de distancia entre los núcleos atómicos (como sucede en las moléculas del tipo O_2, H_2, etc.), sino que, en promedio, permanecerá más apegado al átomo más electronegativo (más ávido de carga negativa). Por ejemplo, la molécula de HCl será polar puesto que el átomo de Cl, más electronegativo que el de H, atrae más hacia sí al par de electrones. Esta situación suele representarse como:

$$\overrightarrow{H-Cl} \qquad \text{o bien} \qquad \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl} \qquad (19.25)$$

(La flecha indica el desplazamiento del par de electrones, y los símbolos $\delta+$ y $\delta-$ indican que no llega a alcanzarse una carga electrónica entera positiva o negativa; es decir, no llegan a formarse iones. Fíjese en que el enlace iónico puede entonces considerarse como un caso límite de enlace covalente con polaridad máxima).

Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre los elementos que forman el enlace, mayor será la polaridad y, por tanto, mayor el carácter iónico del enlace[16].

[16] Si la diferencia de electronegatividad es superior a 2.0, el enlace es, casi con seguridad, iónico. En cambio, si es menor que 1.0, es covalente (polar). Para valores intermedios (1.0 - 2.0), la regla no es muy fiable.

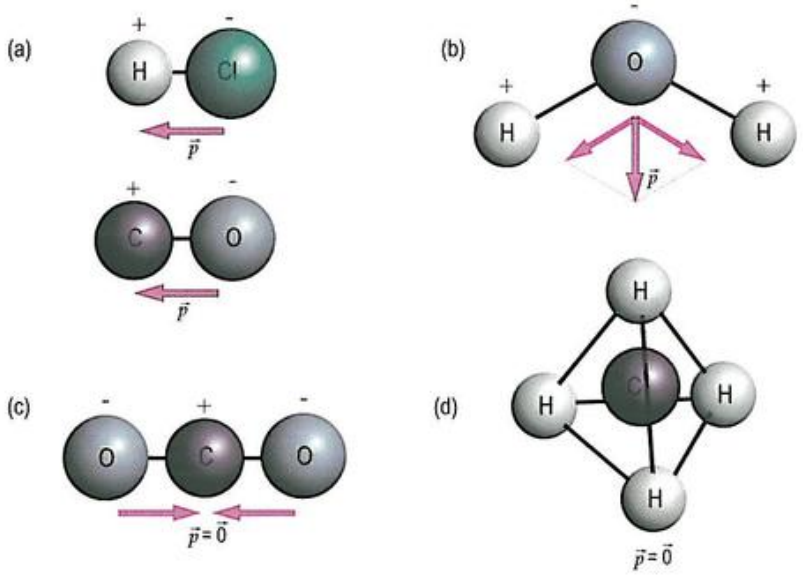


Figura 19.12. Algunos ejemplos de moléculas heteroatómicas: (a) moléculas diatómicas con momento dipolar neto (HCl y CO), (b) molécula triatómica (H_2O) con momento dipolar neto, (c) molécula triatómica (CO_2) con momento dipolar nulo y (d) molécula cuadriatómica (CH_4) con momento dipolar nulo.

Conviene distinguir entre polaridad de un enlace y polaridad de una molécula. Aunque lo habitual es que una molécula que tenga enlaces polares sea polar, hay moléculas que, teniendo enlaces polares, son apolares (CH_4, CO_2, BF_3 y CCl_4, por ejemplo). Esto es así porque el momento dipolar total de una molécula poliatómica se obtiene mediante la suma vectorial de los momentos asociados a cada uno de los enlaces presentes y, si la molécula es simétrica, esta suma podría ser cero; es decir, los centros de las cargas positivas y negativas coincidirían para el conjunto de la molécula. La Figura 19.12 muestra algunos ejemplos de moléculas heteroatómicas *polares* y *apolares*.

Nos hemos extendido en este asunto porque el campo eléctrico puede tener un importante efecto sobre las moléculas polares; alargando los enlaces entre los distintos átomos o reduciendo el ángulo que forman, todo lo cual se traduce en un aumento del momento dipolar de la molécula (Figura 19.13a). (Advierta que, si en la polarización electrónica solo se desplazaban las nubes electrónicas, en la iónica, en cambio, deben variar las distancias entre los núcleos atómicos). Algo similar también puede suceder en un sólido iónico, en el que la acción de un campo eléctrico produce un desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos. Dicha redistribución iónica origina un momento dipolar (Figura 19.13b). En ambos casos, este tipo de polarización recibe el nombre de **polarización iónica**.

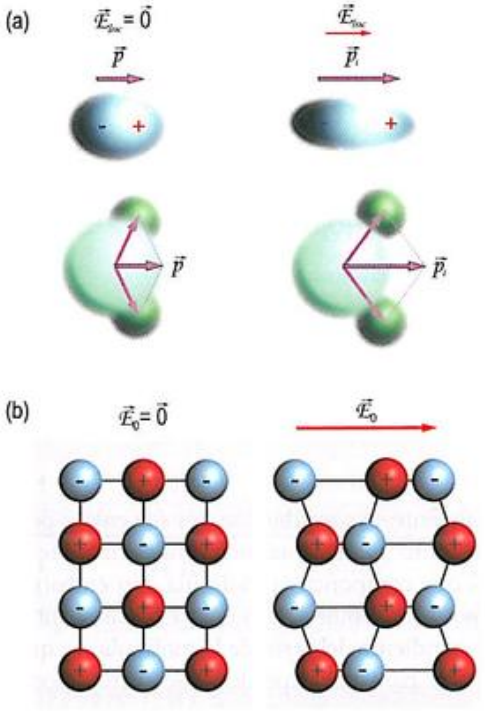


Figura 19.13. Mecanismo de polarización iónica. (a) Si una molécula posee momento dipolar incluso en ausencia de campo eléctrico, bajo su efecto puede ver incrementado su momento dipolar. (b) El mismo efecto también repercute en los iones de un sólido con enlace iónico: en la primera imagen se muestra la red sin distorsionar ($\vec{E}_0 = 0$) y, en la segunda, el efecto provocado por la acción del campo eléctrico aplicado.

Tanto en un caso como en otro, la *polarizabilidad iónica* puede calcularse (Nota 19.3) como:

$$\alpha_i = \frac{\delta_q^{\,2}}{k} \qquad (19.26)$$

siendo δ_q la carga eléctrica efectiva de cada átomo, y k la constante elástica del enlace que une la pareja de átomos considerados. Obtener la expresión de k es, en general, bastante complicado y depende de la forma particular del potencial atractivo y repulsivo que explica el enlace (Apartado 2.2 del Capítulo 2). No obstante, si el enlace es puramente iónico, puede demostrarse (vea la nota 19.3) que:

$$\alpha_i = \frac{4\pi\varepsilon_0 d^3}{\tilde{n}-1} \qquad (19.27)$$

donde d es la distancia interiónica ($d = R_a + R_c$, siendo R_a y R_c, los respectivos radios de aniones y cationes) y el parámetro $\tilde{n}$, que toma valores comprendidos entre 6 y 9, es el exponente del potencial repulsivo del enlace iónico (el n de la Expresión (13.13), que ahora se ha renombrado para evitar confusiones).

La polarización iónica global del material se calcularía como:

$$\vec{\mathcal{P}}_i = n\overline{(\vec{p}_i)} = n\bar{\alpha}_i\vec{E}_{loc} \qquad (19.28)$$

donde n es el número de iones por unidad de volumen y $\overline{(\vec{p}_i)}$ es el momento dipolar iónico medio.

Ejercicio resuelto 19.6

A temperatura ambiente, se ha medido la polarizabilidad de un cristal de CaO aplicando un campo eléctrico de baja frecuencia, estimándose en $5.78 \cdot 10^{-40}$ F·m². Sabiendo que las polarizabilidades electrónicas de los iones Ca^{2+} y O^{2-} son $1.85 \cdot 10^{-40}$ y $1.46 \cdot 10^{-40}$ F·m², respectivamente, y que sus respectivos radios iónicos son iguales a 1 y 1.4 Å, estime el valor del coeficiente $\tilde{n}$ del potencial de repulsión del enlace iónico presente en dicho cristal.

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Polarización orientacional

En los materiales constituidos por moléculas polares, esto es, que constituyen *dipolos permanentes*, puede presentarse un segundo efecto más importante aún. En ausencia de campo y debido a la agitación térmica, los dipolos permanentes estarán orientados al azar y el sistema no tendrá polarización neta. Sin embargo, la aplicación de un campo eléctrico hará

© Ediciones Paraninfo

que los dipolos tiendan a alinearse con la dirección del campo (porque de este modo minimizan su energía potencial, Nota 19.4) y el material adquirirá un momento neto. El mecanismo descrito se denomina **polarización de orientación** u **orientacional** (Figura 19.14).

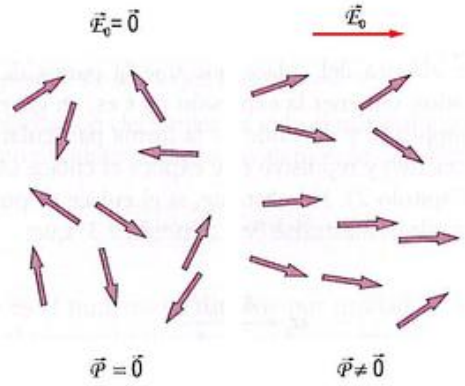


Figura 19.14. La agitación térmica tenderá a desordenar los dipolos permanentes que constituyen un material dieléctrico. Por otro lado, el campo eléctrico tenderá a alinearlos en su dirección. Debe pensarse en un escenario dinámico, en continuo cambio.

Debido a la aleatoriedad de las vibraciones térmicas, este tipo de polarización dependerá fuertemente de la temperatura y será más efectivo para temperaturas bajas. El mecanismo es mucho más importante en líquidos y en gases porque, en los sólidos moleculares, las moléculas se mantienen más fuertemente ligadas, lo que impide o dificulta las rotaciones.

Se ha encontrado que, para temperaturas no muy próximas al cero absoluto y campos no muy intensos, la *polarizabilidad orientacional* de un material molecular polar viene dada por:

$$\alpha_o \approx \frac{p^2}{3k_B T} \qquad (19.29)$$

donde p es el momento dipolar permanente de cada una de esas moléculas (que poseen incluso en ausencia de campo aplicado).

A partir de la Expresión (19.29), la polarización orientacional del material resulta:

$$\mathcal{P}_o \approx \frac{np^2\mathcal{E}_{loc}}{3k_B T} \qquad (19.30)$$

donde n es el número de moléculas por unidad de volumen. Se observa que $\mathcal{P}_o$ es directamente proporcional al campo local (y, por tanto, también al campo aplicado) e inversamente proporcional a la temperatura. Se trata de un caso límite de la denominada **ley de Langevin**, cuya expresión completa puede verse en la Nota 19.5.

Por último, hay que señalar que la polarización orientacional está presente en muchos materiales moleculares, pues son muchos los que poseen carácter polar. La Tabla 19.4 muestra el valor del momento dipolar de algunos materiales.

Tabla 19.4. Momento dipolar permanente de algunas moleculas.

Molécula	p (C·m)
Acetona (CH_3COCH_3)	$9.46 \cdot 10^{-30}$
Agua (H_2O)	$6.13 \cdot 10^{-30}$
Amoniaco (NH_3)	$4.83 \cdot 10^{-30}$
Benceno (C_6H_6)	0
Bromobenceno (C_6H_5Br)	$5.7 \cdot 10^{-30}$
Bromuro de hidrógeno (HBr)	$2.66 \cdot 10^{-30}$
Clorobenceno (C_6H_5Cl)	$5.66 \cdot 10^{-30}$
Cloruro de hidrógeno (HCl)	$3.6 \cdot 10^{-30}$
Dióxido de carbono (CO_2)	0
Etano (C_2H_6)	0
Etanol (C_2H_5OH)	$5.66 \cdot 10^{-30}$
Fluorobenceno (C_6H_5F)	$5.36 \cdot 10^{-30}$
Fluoruro de hidrógeno (HF)	$6.36 \cdot 10^{-30}$
Metano (CH_4)	0
Metanol (CH_3OH)	$5.66 \cdot 10^{-30}$
Nitrobenceno ($C_6H_5NO_2$)	$14.1 \cdot 10^{-30}$
Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	$3.1 \cdot 10^{-30}$
Tolueno ($C_6H_5CH_3$)	$1.23 \cdot 10^{-30}$
Yodobenceno (C_6H_5I)	$5.66 \cdot 10^{-30}$
Yoduro de hidrógeno (HI)	$1.26 \cdot 10^{-30}$

Generalmente, la contribución de cada enlace de la molécula al momento dipolar total no es independiente del resto de enlaces que componen la molécula. Sin embargo, a menudo, es posible atribuir a cada enlace un momento dipolar dado, independiente del resto de la molécula, ya que el momento dipolar para cada tipo de enlace varía poco de unas muestras a otras.

A partir de los resultados experimentales para un gran número de sustancias, ha sido posible obtener el valor aproximado de los momentos de enlace para diferentes parejas de átomos. En la Tabla 19.5, se muestran los momentos dipolares de enlace de algunas de estas parejas.

Tabla 19.5. Momento dipolar de enlace de algunas parejas de átomos.

Enlace	p (C·m)
C=O	$7.99 \cdot 10^{-30}$
C–Cl	$4.89 \cdot 10^{-30}$
C–F	$4.63 \cdot 10^{-30}$
C–H	$1.33 \cdot 10^{-30}$
Cl–H	$3.56 \cdot 10^{-30}$
C–O	$2.33 \cdot 10^{-30}$
C–S	$3 \cdot 10^{-30}$
F–H	$6.33 \cdot 10^{-30}$
N–H	$4.36 \cdot 10^{-30}$
O–H	$5.03 \cdot 10^{-30}$
S–H	$2.33 \cdot 10^{-30}$

Análogamente, grupos de átomos en forma de radicales pueden tener un momento dipolar de enlace independiente de la molécula, aunque, evidentemente, siempre están algo influidos por los momentos de enlace de otros enlaces próximos. Este hecho tiene importancia para la determinación rápida del momento dipolar de moléculas complejas, como es el caso de los polímeros orgánicos. En la Tabla 19.6, se reúne una lista del momento dipolar de diferentes radicales cuando se encuentran unidos a tres tipos diferentes de moléculas (C_6H_5–, CH_3– y C_2H_5–) en fase gaseosa.

Tabla 19.6. Momentos dipolares de algunos radicales orgánicos en su unión a tres tipos de moléculas.

Radical	p (C·m) Molécula		
	C_6H_5–	CH_3–	C_2H_5–
$-CH_3$	$1.23 \cdot 10^{-30}$	0	0
$-OCH_3$	$4.5 \cdot 10^{-30}$	$4.33 \cdot 10^{-30}$	$4.06 \cdot 10^{-30}$
–OH	$4.66 \cdot 10^{-30}$	$5.63 \cdot 10^{-30}$	$5.63 \cdot 10^{-30}$
–COOH	-	$5.76 \cdot 10^{-30}$	$5.76 \cdot 10^{-30}$
$-NO_2$	$14 \cdot 10^{-30}$	$11.6 \cdot 10^{-30}$	$12.2 \cdot 10^{-30}$
–CN	$14.6 \cdot 10^{-30}$	$13.1 \cdot 10^{-30}$	$13.3 \cdot 10^{-30}$

La relación de Clausius-Mossotti

Cualquier intento destinado a calcular teóricamente la constante dieléctrica de un determinado material, requerirá, como paso previo, el cálculo de la polarizabilidad, lo que ya puede hacerse con ayuda de las expresiones derivadas en los apartados anteriores. El problema siguiente sería relacionar ε_r con α. Para dieléctricos lineales (aquellos en los que la polarización es proporcional al campo aplicado), es posible completar todos los pasos de manera relativamente simple.

Si el dieléctrico considerado posee n dipolos por unidad de volumen, la polarización del medio valdrá:

$$\mathcal{P} = n\alpha\mathcal{E}_{loc} \qquad (19.31)$$

teniendo en cuenta la Expresión (19.18b) para el *campo local* de Lorentz:

$$\mathcal{P} = n\alpha\frac{(\varepsilon_r + 2)}{3}\mathcal{E} \qquad (19.32)$$

y, considerando que para un dieléctrico lineal se ha de cumplir la Expresión (19.14b), se tendrá, finalmente:

$$\frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \qquad (19.33)$$

que es la denominada **relación de Clausius-Mossotti**. Esta relación se ha verificado con éxito en gases, pero su contrastación con materiales líquidos y sólidos no resulta tan airosa (en particular, solo es aplicable a sólidos con átomos o moléculas con momento dipolar nulo). Así pues, tenemos que aceptar que, de modo general, aún no puede conocerse la constante dieléctrica de un material a partir de primeros principios.

Evidencias experimentales

Conviene aclarar que existen evidencias experimentales de la existencia de los diferentes mecanismos de polarización mencionados. En especial, cuando se somete un dieléctrico a un campo eléctrico alterno, se comprueba que la «constante» dieléctrica ε_r varía con la frecuencia de aquel. Cuando la frecuencia del campo aplicado supera ciertos valores, algunos mecanismos dejan de actuar, pues son incapaces de seguir las evoluciones del campo. Cuando un mecanismo de

Ejercicio resuelto 19.7

A la temperatura de 292 K, un mol de amoniaco se halla sometido a un campo eléctrico de 10^3 V/m. Sabiendo que la polarizabilidad del NH_3 es de $6.40 \cdot 10^{-15}$ F·m²·mol⁻¹, determine cuál es la distancia entre los centros de las cargas positivas y negativas en cada molécula de amoniaco. Calcúlela también en el caso de que el campo aumentara hasta el valor de 10^5 V/m.

Datos: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, ε_r (NH_3 gas) = 1.0072 y p (NH_3 gas) = $4.83 \cdot 10^{-30}$ C·m.

© Ediciones Paraninfo

polarización deja de ser operativo, se produce una disminución brusca en la constante dieléctrica; en caso contrario, ε_r apenas variará con la frecuencia. En la Figura 19.15, se representa esquemáticamente cómo varía ε_r con la frecuencia del campo aplicado para un material que presenta los tres tipos de polarización.

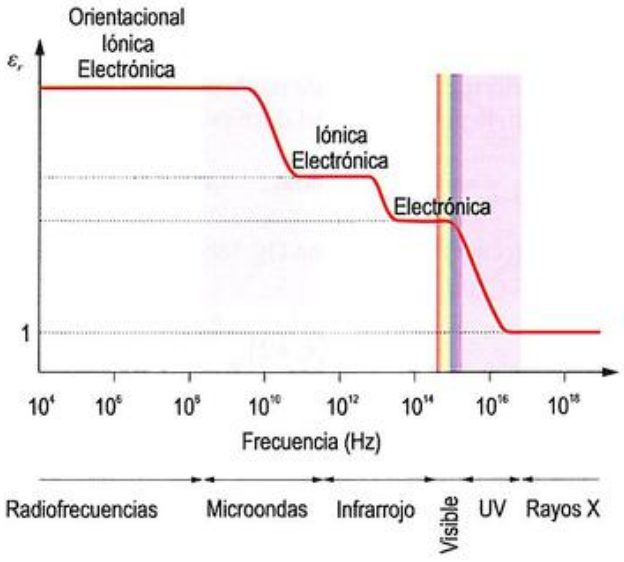


Figura 19.15. Variación de la constante dieléctrica con la frecuencia, con indicación de los mecanismos de polarización operativos. Nótese cómo la variación es escalonada, lo que delata la intervención de distintos mecanismos que actúan de modo independiente.

Nótese cómo el primer mecanismo en dejar de actuar al aumentar la frecuencia es el orientacional, y cómo a frecuencias elevadas solo subsiste el mecanismo de polarización electrónica, que también dejará de ser operativo a frecuencias suficientemente elevadas (por encima de ~10^{15} Hz). Esto es debido a la diferente inercia de las partículas implicadas en la polarización: si la orientacional exige la rotación de las moléculas, y el iónico, el desplazamiento de los iones o átomos, el mecanismo electrónico solo requiere el desplazamiento de los ligerísimos electrones (con una masa millones de veces inferior a la de los átomos). Es lógico que, cuanto menor sea la masa de las partículas, más elevadas serán las frecuencias que puedan seguir. Pero ni siquiera los rapidísimos electrones pueden seguir las evoluciones del campo si este cambia demasiado rápidamente.

Cuando ninguno de los mecanismos de polarización está operativo, el material ya no posee la capacidad de polarizarse, y la constante dieléctrica cae hasta el valor de 1 (el mismo que el del vacío).

Esta dependencia con la frecuencia es lo suficientemente interesante como para que la volvamos a tratar, más detalladamente, en el siguiente apartado.

Ejercicio resuelto 19.8

Se han medido las polarizabilidades electrónicas a alta frecuencia (frecuencias ópticas) de los iones K^+ y Cl^- y han resultado ser $1.8 \cdot 10^{-40}$ F·m² y $3.33 \cdot 10^{-40}$ F·m², respectivamente. Sabiendo que el volumen molar del KCl es de $3.71 \cdot 10^{-5}$ m³, determine su valor de ε_r a la presión atmosférica y a una presión 20000 veces superior a la atmosférica.

Dato: Módulo de compresibilidad del KCl, $K = 19.7$ GPa.

Ejercicio resuelto 19.9

Para un material en el que, a bajas frecuencias, son operativos los tres mecanismos de polarización descritos, encuentre expresiones que permitan calcular la magnitud de los descensos en el valor de ε_r provocadas por la pérdida de operatividad de los distintos mecanismos a medida que aumenta la frecuencia.

19.2.3. Comportamiento dependiente del tiempo

Salvo en lo relativo a la Figura 19.15, aunque implícitamente, hemos estado suponiendo que el campo eléctrico aplicado era constante y no variaba en el tiempo. Conviene ahora estudiar qué sucede cuando el campo no es constante.

La corriente de desplazamiento

La mayor parte de los materiales dieléctricos son muy buenos aislantes eléctricos, lo que quiere decir que la densidad de corriente de arrastre debida a portadores libres será nula o significativamente baja (que, en cualquier caso, se traducirá en debilísimas corrientes de fuga). Pese a ello, de acuerdo con la teoría electromagnética de Maxwell, en los dieléctricos sometidos a campos eléctricos variables en el tiempo, aparece una nueva contribución a la densidad de corriente, que viene dada por:

$$\mathcal{J}_d = \varepsilon_0 \frac{d\mathcal{E}_0}{dt} \qquad (19.34)$$

siendo $\mathcal{E}_0$ el campo eléctrico aplicado al dieléctrico (variable en el tiempo) y $\mathcal{J}_d$ la llamada **corriente de desplazamiento**, que no es una corriente en sentido estricto, ya que no implica un desplazamiento de carga desde un extremo a otro del material, ni tiene asociado efecto Joule alguno. Se trata, más bien, de una variación de la carga libre situada en las placas del condensador. Por esta razón, la *corriente de desplazamiento* está presente incluso ¡cuando no existe ningún material entre los electrodos del condensador!

Teniendo en cuenta que $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0/\varepsilon_r$, la Expresión (19.34) se reescribe como:

$$\mathcal{J}_d = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{d\mathcal{E}}{dt} \qquad (19.35)$$

Como, además, $\mathcal{E} = V/d$, resulta que:

$$\mathcal{J}_d = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \frac{dV}{dt} \qquad (19.36)$$

Y como $\mathcal{J}_d = I_d/A$, siendo I_d la intensidad de corriente de desplazamiento y A el área de cada placa, la Expresión (19.36) nos dice que:

$$I_d = \mathcal{J}_d \cdot A = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \frac{dV}{dt} \qquad (19.37)$$

es decir, la corriente que «circula» a través del condensador es proporcional a la variación de la tensión entre sus placas. Teniendo en cuenta la Expresión (19.9), según la cual la capacidad se expresa como $C = \varepsilon_0 \varepsilon_r A/d$, podemos concluir que:

$$I_d = C \frac{dV}{dt} \qquad (19.38)$$

que es la ecuación que describe formalmente el comportamiento eléctrico de un condensador.

Campo eléctrico alterno

Desde un punto de vista simplista, es posible imaginar cualquier dipolo inducido como dos cargas opuestas, de igual magnitud, unidas entre sí mediante una fuerza de recuperación elástica, como la que proporcionaría un muelle, tal como se muestra en la Figura 19.16.

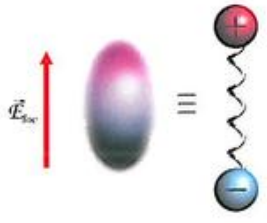


Figura 19.16. Debido a la fuerza eléctrica que mantiene unidas a las cargas de un dipolo, la situación se asemeja a la de un par de cargas unidas entre sí mediante un resorte.

Con esta imagen en mente, es fácil comprender que si el dipolo se somete a un campo eléctrico alterno, no siempre será capaz de seguir adecuadamente las evoluciones del campo. Existirá una frecuencia, υ_0, por encima de la cual las deformaciones del dipolo y la intensidad del campo dejarán de ir en fase. Lógicamente, esta frecuencia de oscilación umbral dependerá de las características propias del sistema, de lo polarizable que sea el átomo, molécula o red que estemos considerando y del *tiempo característico* que necesita dicho dipolo para reorientarse tras una perturbación térmica. La Figura 19.17 muestra que no existe desfase para frecuencias relativamente bajas, pero sí lo hay para frecuencias superiores a la frecuencia umbral.

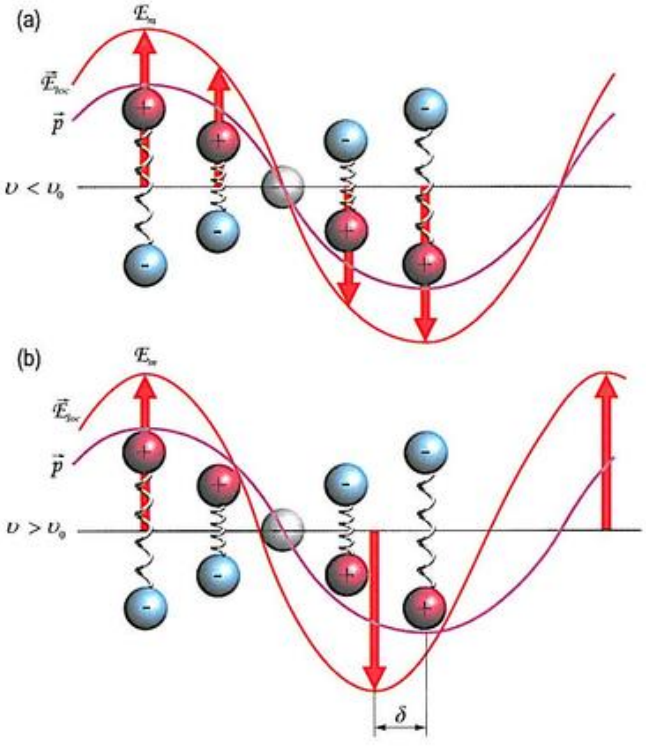


Figura 19.17. (a) Si la frecuencia con la que varía el campo eléctrico alterno es inferior a una frecuencia crítica, υ_0, las oscilaciones del dipolo estarán en fase con el campo. (b) Si la frecuencia supera a υ_0, las oscilaciones estarán desfasadas (en este caso, un ángulo δ).

La situación descrita es análoga al problema mecánico de la vibración forzada de un oscilador armónico. Lo verdaderamente relevante es que esta incapacidad de seguimiento de las evoluciones del campo externo se traduce en una doble consecuencia: por un lado, la «constante» dieléctrica resulta ser dependiente de la frecuencia del campo, y por otro lado, se produce una pérdida de energía, que se disipa en forma de calor.

Variación con la frecuencia de ε_r

Un estudio teórico, que puede encontrar en la Nota 19.6, permite concluir que la constante dieléctrica bajo campos alternos no solo depende de la frecuencia de dicho campo, sino que, además, tiene un carácter complejo, esto es, consta de una parte real y de otra imaginaria, tal que $\tilde{\varepsilon}_r(\upsilon) = \varepsilon_r'(\upsilon) - i\varepsilon_r''(\upsilon)$. La parte real representa la constante dieléctrica habitual con las caídas mostradas en la Figu-

© Ediciones Paraninfo

ra 19.15, y, como se estudiará más detalladamente en el apartado siguiente, la parte imaginaria describe cierta disipación de energía o pérdida dieléctrica asociada con cada una de dichas caídas. La dependencia con la frecuencia de la constante dieléctrica (Nota 19.6) viene dada por:

$$\tilde{\varepsilon}_r(\upsilon) = 1 + \sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j} \quad (19.39a)$$

de donde:

$$\varepsilon_r'(\upsilon) = 1 + \frac{1}{4}\sum_j \frac{f_j(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2)}{\pi^2(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2)^2 + \gamma_j^2\upsilon^2} \quad (19.39b)$$

$$\varepsilon_r''(\upsilon) = \frac{1}{8\pi}\sum_j \frac{f_j\upsilon\gamma_j}{\pi^2(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2)^2 + \gamma_j^2\upsilon^2} \quad (19.39c)$$

donde el subíndice j recorre los distintos mecanismos de polarización, γ_j son los llamados *factores de amortiguamiento* de cada uno de los mecanismos (tanto υ_j' como γ_j tienen dimensiones de frecuencia, esto es, de s^{-1}) y los coeficientes f_j son las denominadas *intensidades de oscilación*, con dimensión de s^{-2}, que dan cuenta de la intensidad de cada mecanismo. Estas intensidades se calculan mediante la expresión $f_j = n_j q_j^2/(m_j\varepsilon_0)$, donde n_j, q_j y m_j son, respectivamente, la concentración, la carga y la masa de las partículas intervinientes (electrones o iones). La Figura 19.18 muestra una representación de las Expresiones (19.39b) y (19.39c).

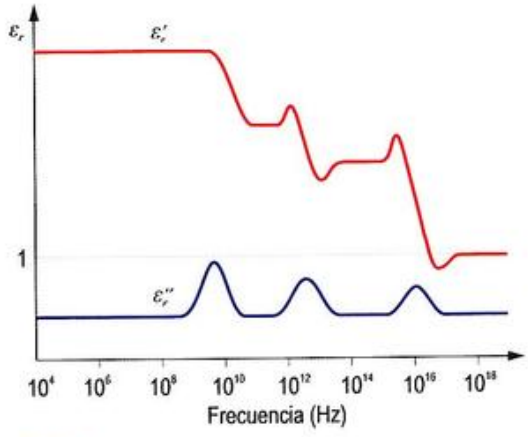


Figura 19.18. Variación con la frecuencia de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica. La gráfica superior se corresponde con la representación esquemática de la Figura 19.15.

Pérdidas dieléctricas

Podemos entender el fenómeno de disipación de energía al que antes aludíamos como una especie de «fricción interna» que experimentan los dipolos en su intento por alinearse con la dirección del campo. Comúnmente, el fenómeno se conoce como **pérdidas dieléctricas**, y es completamente independiente del calentamiento por efecto Joule que pudieran provocar las eventuales corrientes de fugas, a veces llamadas **pérdidas óhmicas**. Las *pérdidas dieléctricas* han encontrado aprovechamiento práctico, por ejemplo, en los hornos de microondas[17].

La magnitud de las pérdidas está relacionada con el ángulo de desfase, δ, alcanzado entre $\vec{p}$ y $\vec{\mathcal{E}}_{loc}$, que será el mismo que el desfase existente entre $\vec{\mathcal{P}}$ y $\vec{\mathcal{E}}_0$, y el mismo que entre $\vec{\mathcal{E}}$ y $\vec{\mathcal{E}}_0$. Una forma matemáticamente elegante de incorporar estos desfases es empleando números complejos (*fasores*), bien entendido que el verdadero valor de cualquier magnitud compleja vendrá dado por su parte real. Si el campo eléctrico aplicado es alterno de frecuencia angular $\omega = 2\pi\upsilon$, empleando notación compleja puede expresarse como:

$$\tilde{\mathcal{E}}_0(t) = \mathcal{E}_{0m}\exp(i\omega t) \quad (19.40)$$

donde $\mathcal{E}_{0m}$ es el valor máximo de la intensidad del campo eléctrico aplicado al dieléctrico, e i representa la unidad imaginaria. Por otro lado, el campo en el interior del dieléctrico se escribirá como:

$$\tilde{\mathcal{E}}(t) = \mathcal{E}_m\exp(i\omega t - i\delta) \quad (19.41)$$

De este modo, la constante dieléctrica compleja vendría dada ahora por el cociente:

$$\tilde{\varepsilon}_r = \frac{\tilde{\mathcal{E}}_0(t)}{\tilde{\mathcal{E}}(t)} = \frac{\mathcal{E}_{0m}}{\mathcal{E}_m}\exp(-i\delta) = \varepsilon_r\exp(-i\delta) = \varepsilon_r\cos\delta - i\varepsilon_r\,\mathrm{sen}\,\delta = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r'' \quad (19.42)$$

de modo que $\varepsilon_r' = \varepsilon_r\cos\delta$ es la parte real y $\varepsilon_r'' = \varepsilon_r\,\mathrm{sen}\,\delta$ es la parte imaginaria. (Nótese que si $\delta = 0$, es decir, no hay desfase, entonces, la parte real $\varepsilon_r' = \varepsilon_r$ y la parte imaginaria $\varepsilon_r'' = 0$).

Más que δ, el parámetro que más aparece en las referencias técnicas es el valor de su tangente ($\tan\delta$, la llamada **tangente del ángulo de pérdidas** o **tangente de pérdidas**). Esto es así porque la $\tan\delta$ está relacionada con la pérdida de energía por ciclo. Así pues, la $\tan\delta$ sirve para caracterizar la idealidad del dieléc-

[17] El agua contenida en los alimentos está constituida por moléculas polares, de modo que tenderán a rotar cuando se sometan a un campo eléctrico oscilante como el que se genera en el interior de un horno de microondas. La frecuencia de estas microondas en los hornos actuales es de 2.45 GHz, por lo cual las moléculas de agua son obligadas a rotar 2 450 millones de veces por segundo. La fricción generada por este movimiento molecular hace que se disipe una elevada cantidad de energía en forma de calor, que sirve para calentar el alimento. Cuando las moléculas no pueden rotar, como sucede con el hielo, el método de calentamiento no es eficaz.

trico en cuestión[18]. Puede demostrarse que la potencia eléctrica disipada en forma de calor, por ciclo y por unidad de volumen, imputable a este efecto puede calcularse como (Nota 19.7):

$$P_V = \pi \upsilon \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathcal{E}_m^2 \operatorname{sen} \delta \qquad (19.43)$$

donde υ es la frecuencia del campo. Como habitualmente sucede que δ toma valores muy pequeños, es posible aproximar $\operatorname{sen}\delta \approx \tan\delta$, y reescribir la Expresión 19.43 como:

$$P_V = \pi \upsilon \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathcal{E}_m^2 \tan \delta \qquad (19.44)$$

que es una expresión más interesante, puesto que, de acuerdo con la Expresión (19.42), es fácil comprobar que $\tan\delta = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r'$.

En los dieléctricos cuya polarización es puramente electrónica (como el polietileno o el poliestireno, entre otros), las pérdidas dieléctricas son muy pequeñas, $\tan\delta \sim 10^{-5}$-10^{-4}. En este caso, la $\tan\delta$ no depende de la temperatura ni de la frecuencia hasta llegar a 10^9 Hz. En los dieléctricos con polarización orientacional, la $\tan\delta$ varía sensiblemente con la temperatura y con la frecuencia.

La Tabla 19.7 muestra el valor de la tangente de pérdidas para algunos materiales seleccionados y frecuencias típicas.

Tabla 19.7. Tangente de pérdidas, $\tan\delta$, de algunos materiales aislantes empleados en condensadores, a diversas frecuencias de trabajo.

	$\tan\delta$			
Material	60 Hz	10^6 Hz	10^8 Hz	10^{10} Hz
Cuarzo fundido	$9\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$
Mica rojiza	$50\cdot10^{-4}$	$3\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-4}$	-
Óxido de aluminio	-	$3.3\cdot10^{-4}$	-	-
Óxido de tántalo	-	$5\cdot10^{-4}$	-	-
Óxido de titanio	-	$3\cdot10^{-4}$	$2.5\cdot10^{-4}$	-
Poliestireno	$<0.5\cdot10^{-4}$	$0.7\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-4}$	$4.3\cdot10^{-4}$
Vidrio de borosilicato	-	$28\cdot10^{-4}$	$49\cdot10^{-4}$	$130\cdot10^{-4}$

En el Ejercicio resuelto 19.10 se ilustra el efecto térmico que suponen las pérdidas dieléctricas.

[18] En aplicaciones de alta frecuencia, en la región de microondas, se usa convenientemente como factor de calidad de un dieléctrico, el denominado *factor Q*, definido como el inverso de la tangente, $Q = 1/\tan\delta$. (El interés de este parámetro reside en que está relacionado con los fenómenos de resonancia en circuitos oscilantes y en las guías de ondas de la radiación electromagnética).

Ejercicio resuelto 19.10

Suponiendo condiciones adiabáticas (esto es, que no hay pérdidas de calor), calcule el incremento de temperatura que experimentará una muestra de polietileno de 1 cm² de sección y 0.01 cm de espesor cuando se sitúa entre las placas de un condensador que aplican una tensión alterna de 5 V y 10^9 Hz de frecuencia, durante 10 minutos. Se sabe que el calor específico molar del PE es 2.26 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$ y su densidad molar es de 0.94 $mol\cdot cm^{-3}$.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85\cdot10^{-12}$ F/m, ε_r(PE) = 2.3 y factor de pérdidas $\varepsilon_r \cdot \tan\delta = 0.002$.

19.3. Fenómenos dieléctricos

En la mayoría de los materiales dieléctricos, los denominados **paraeléctricos** o **dieléctricos lineales**, se cumple que, para valores no excesivamente altos de $\vec{\mathcal{E}}_0$, la polarización, $\vec{\mathcal{P}}$, es proporcional y paralela al campo en el interior del dieléctrico, Expresión (19.14a). De este modo, un material paraeléctrico solo presentará polarización en presencia de un campo eléctrico (Figura 19.19).

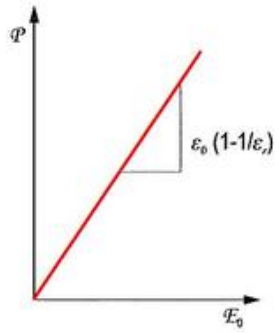


Figura 19.19. Relación entre la polarización ($\mathcal{P}$) y el campo aplicado ($\mathcal{E}_0$) para un material paraeléctrico.

Sin embargo, esta situación no es completamente general en cristales dieléctricos con estructuras cristalinas carentes de centro de simetría, puede existir polarización en ausencia de campo aplicado, ya sea por la acción de un esfuerzo mecánico (*piezopolarización*), por la influencia de los cambios de temperatura (*piropolarización*), por efecto de la radiación electromagnética (*fotopolarización*) o, aparentemente, sin causa alguna (*polarización espontánea*).

Puesto que, para estos materiales, la causa de la polarización no es el campo aplicado (o no solo él), la relación entre $\mathcal{P}$ y $\mathcal{E}_0$ no puede ser lineal; se habla entonces de **dieléctricos no lineales**. Como veremos a continuación, esta *no linealidad* no es la única característica sorprendente de estos materiales.

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

19.3.1. Piezoelectricidad

El fenómeno de la **piezoelectricidad** (el prefijo *piezo* proviene del término griego que significa *presión*) consiste en que determinadas estructuras cristalinas, al ser deformadas por una fuerza externa, adquieren un momento dipolar neto. Este momento produce cargas de polarización superficiales que pueden detectarse midiendo la tensión entre las caras perpendiculares a la dirección de la fuerza, tal como si se tratase de un condensador cargado. Realmente, al fenómeno de la polarización de un dieléctrico bajo la acción de esfuerzos mecánicos, debería llamárselo **efecto piezoeléctrico directo** porque, además de este, existe otro, denominado **efecto piezoeléctrico inverso**[19], consistente en la dilatación o contracción de un dieléctrico provocada por la acción de un campo eléctrico (Figura 19.20).

El efecto piezoeléctrico se observa en todos los cristales cuya estructura cristalina carece de centro de simetría. Bajo la acción de un esfuerzo mecánico aplicado en determinadas direcciones, tiene lugar cierto desplazamiento de los iones del material y, de esta forma, surge el momento dipolar. El desplazamiento de los iones en los cristales con centro de simetría no ocasiona momento dipolar neto porque, de producirse, los momentos se contrarrestarían entre sí. Para fijar ideas, tomemos como ejemplo la celdilla unidad de un cristal piezoeléctrico típico: el cuarzo. En la Figura 19.21a, se representa esquemáticamente la estructura hexagonal del cuarzo (SiO_2), en la cual se suceden alternativamente los iones positivos (Si^{4+}) y negativos (O^{2-}). Cuando una lámina delgada de cuarzo se corta con sus caras planas con una cierta inclinación —una de las típicamente usadas se muestra en la Figura 19.21b—, los esfuerzos aplicados en dirección perpendicular provocarán una descompensación de la carga.

Si no actúa ninguna fuerza externa, el momento dipolar de la lámina será nulo. Sin embargo, si se aplica una fuerza (de tracción o de compresión), la celdilla se deformará y se separarán los centros geométricos de las cargas positivas y negativas, con lo que se originarán pequeños dipolos. Como resultado, el momento dipolar dejará de ser nulo. Este es el *efecto piezoeléctrico*.

Un caso algo diferente lo constituye el titanato de bario ($BaTiO_3$). Por debajo de 120 °C, el $BaTiO_3$ tiene estructura cristalina tetragonal, en la que un ion Ba^{2+} se sitúa en cada vértice de la celdilla unidad, un ion O^{2-} cerca del centro de cada cara, y un ion Ti^{4+} cerca del centro de la celdilla (Figura 19.22)[20].

[19] Este fenómeno no debe denominarse *electrostricción* porque este término designa a un fenómeno universal, y no exclusivo de los piezoeléctricos, por el que todos los materiales sufren pequeñísimas contracciones cuando son situados en el seno de un campo eléctrico.

[20] Por encima de 120 °C, el $BaTiO_3$ tiene estructura cúbica, con los iones Ba^{2+} en los vértices, los iones O^{2-} en el centro de cada cara, y un ion Ti^{4+} en el centro del cubo.

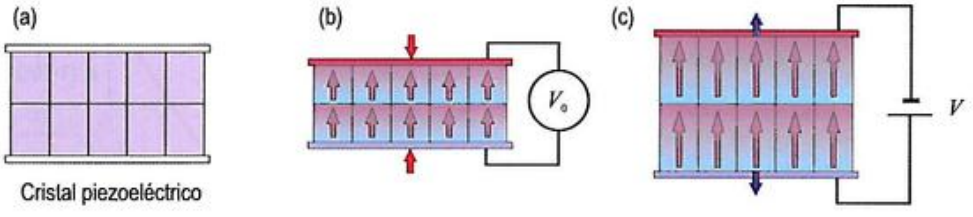


Figura 19.20. (a) En equilibrio, no existe diferencia de potencial alguna entre las caras opuestas de un cristal piezoeléctrico. (b) Si este soporta un esfuerzo, en este caso de compresión, la deformación provocada genera una diferencia de potencial medible. (c) De manera inversa, la aplicación de una diferencia de potencial sobre las placas produce una contracción o expansión, dependiendo de su signo y de la orientación del cristal.

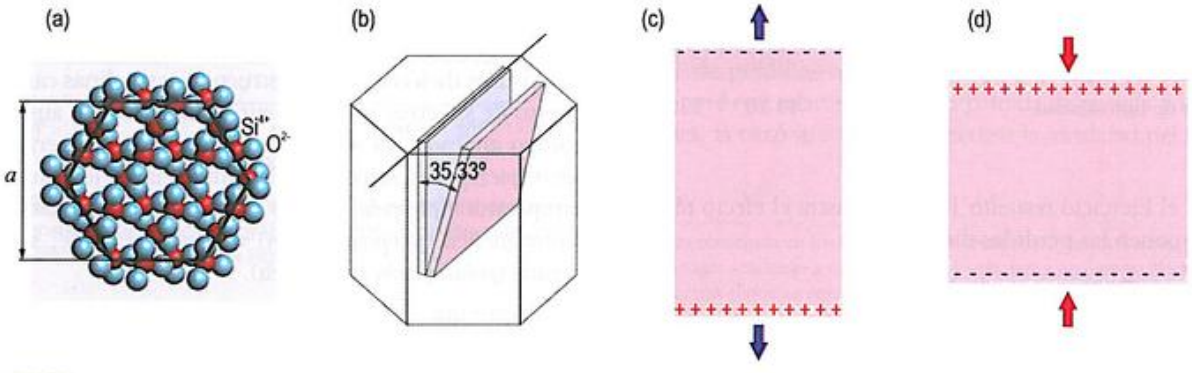


Figura 19.21. Mecanismo que origina la piezopolarización en el cuarzo: (a) estructura cristalina en ausencia de fuerza externa, (b) dirección de corte del cristal piezoeléctrico, (c) estructura estirada y (d) estructura comprimida. Tanto en (c) como en (d) se producirá un momento dipolar proporcional a la deformación aplicada.

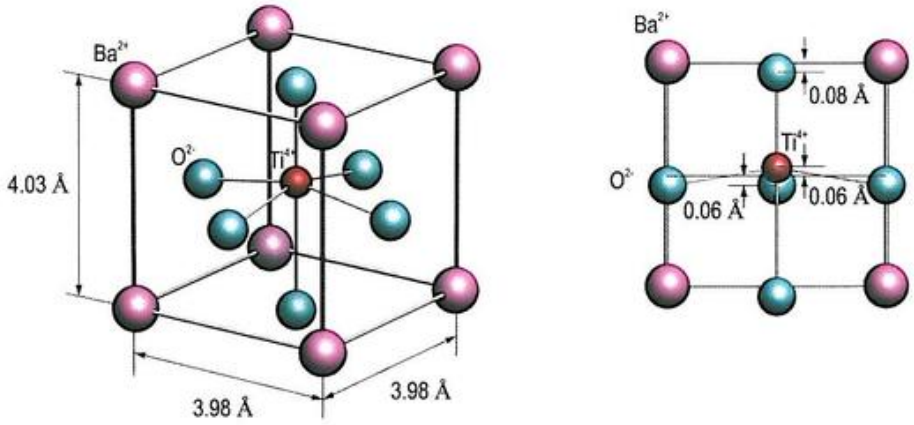


Figura 19.22. Celdilla unidad del titanato de bario a temperatura ambiente, con estructura de tipo perovskita.

En tal situación, la celdilla poseerá un momento dipolar neto no nulo. Si se comprime o se estira el material, se deformará la celdilla y ello se traducirá en un desplazamiento relativo de los iones positivos y negativos, que modificará el momento dipolar.

Ejercicio resuelto 19.11

Calcule la polarización, $\mathcal{P}$, del $BaTiO_3$ basándose en la información proporcionada por la Figura 19.22.

Para caracterizar el comportamiento piezoeléctrico, se define el denominado **módulo piezoeléctrico**, k_p, tal que:

$$k_p = \frac{\mathcal{P}}{\sigma_m} \qquad (19.45)$$

siendo σ_m el esfuerzo mecánico al que se somete el material. (Las dimensiones de k_p son $C \cdot N^{-1}$). El Ejercicio resuelto 19.12 ilustra su utilidad.

Ejercicio resuelto 19.12

Un dispositivo generador de chispas consiste en un condensador que lleva en su interior un bloque de un material piezoeléctrico (cuarzo) que tiene una sección cuadrada de 2 mm² y 1 mm de espesor. Mediante una palanca, puede aplicarse una fuerza de compresión sobre el condensador de 10 N. Compruebe si la tensión generada es suficiente para provocar una chispa entre dos electrodos en punta, separados una distancia de 1 mm. Considere que la rigidez dieléctrica del aire es de 30 kV·cm⁻¹.

Datos: $k_p = 4.29 \cdot 10^{-10}$ C/N, $\varepsilon_r = 70$ y $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Consecuencia de lo anteriormente expuesto, los materiales piezoeléctricos son excelentes candidatos para ser utilizados como *transductores mecánicos*, esto es, para transformar la energía eléctrica en mecánica, o viceversa. Muy conocido, por ejemplo, es su empleo como generadores de chispas en encendedores, pero también en dispositivos generadores de ultrasonidos o en sincronizadores electrónicos.

En los generadores de ultrasonido, la aplicación de una diferencia de potencial a un material piezoeléctrico produce variaciones en sus dimensiones (del orden de 2.3 pm/V para el cuarzo) que se traducen en ondas ultrasónicas en contacto con un fluido. Según la orientación del corte del cristal, pueden obtenerse ondas longitudinales o transversales. En electrónica, los denominados «cristales» son dispositivos que garantizan a los circuitos oscilantes una frecuencia de vibración muy exacta (son verdaderos relojes internos). Una lámina de cuarzo situada entre las placas de un condensador de un circuito oscilante entra en vibración generando ondas mecánicas estacionarias en la lámina. Se producirá entonces una resonancia piezoeléctrica, entre las oscilaciones mecánicas y las de polarización, que se traducirá en una estabilización de la frecuencia del oscilador. Este es el fundamento de los relojes con cristal de cuarzo, muy populares gracias a su exactitud.

A pesar de todas estas aplicaciones, los cerámicos piezoeléctricos han encontrado unos firmes competidores: los **polímeros electroactivos** (o EAP, de *ElectroActive Polymers*). El primer tipo de polímeros electroactivos son los denominados *electrónicos*, y tienen carácter dieléctrico. Son polímeros electroactivos los elastómeros de silicona y los de tipo acrílico (como el PAN o el PMMA). Cuando uno de estos elastómeros dieléctricos se somete a la acción de campos eléctricos creados por tensiones elevadas, se contrae en la dirección de las líneas de fuerza del campo y se dilata perpendicularmente a ellas, algo similar al *efecto piezoeléctrico inverso*, pero que, en este contexto, se conoce como *esfuerzo de Maxwell*. Estos nuevos dispositivos, denominados **músculos artificiales**,

© Ediciones Paraninfo

vienen a ser unos condensadores elásticos (Figura 19.23a): dos placas poliméricas paralelas, conductoras y flexibles, entre las que se intercala un material dieléctrico (de naturaleza elastomérica). Cuando el dispositivo se conecta a una fuente de tensión, se acumulan cargas positivas y negativas en electrodos opuestos. La atracción que ejerce una placa sobre la otra oprime al elastómero aislante, que responde con una expansión de su superficie (Figura 19.23b).

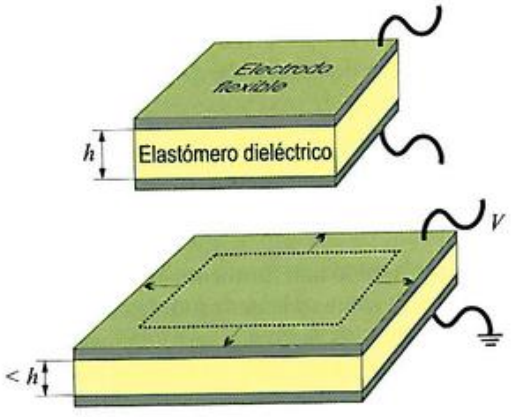


Figura 19.23. Músculo artificial en el que los electrodos flexibles, de unos 30 a 60 μm de espesor, están fabricados también con elastómero dieléctrico que lleva incrustadas partículas de carbono conductor. El conjunto resulta ser conductor y expansible o contraíble, capaz, por tanto, de adaptarse a la deformación del dieléctrico situado entre los electrodos.

Estos materiales electroactivos ofrecen una respuesta física a la excitación eléctrica suficiente para impulsar nuevos tipos de *accionadores* (extensores lineales o *músculos artificiales*, bombas de membrana, altavoces, superficies de textura controlable, etc.), así como sensores de extensión y generadores de energía eléctrica. Por ejemplo, una gran ventaja que proporciona un extensor lineal de polímero electroactivo es que él mismo actúa como sensor, con lo que su control puede llegar a ser extraordinariamente suave.

La ventaja principal de estos dispositivos frente a los cerámicos piezoeléctricos es que consiguen deformaciones mucho mayores que aquellos. El principal inconveniente es que requieren tensiones muy elevadas (de 1 a 5 kV) que pueden producir descargas eléctricas molestas.

Un segundo tipo de polímeros electroactivos son los denominados *iónicos*, de naturaleza conductora (iónica) y no dieléctrica. Estos, a diferencia de los electrónicos, operan de acuerdo con principios electroquímicos, lo que les permite actuar con baja tensión (< 10 V) y alcanzar deformaciones mucho mayores que aquellos. Entre sus desventajas, se encuentran una menor velocidad de respuesta (unas mil veces menor; Hz frente a kHz), una menor capacidad de acción (ejercen y soportan fuerzas menores) y la necesidad de tener que estar permanentemente embebidos en un electrolito.

19.3.2. Piroelectricidad

El cambio de polarización de un cristal cuando se calienta o se enfría recibe el nombre de **efecto piroeléctrico** (el prefijo *piro* proviene del término griego que significa *calor*). Este cambio debido a la temperatura solo puede ocurrir en aquellos dieléctricos denominados **electretos**[21], en los que existe polarización de modo espontáneo, es decir, en ausencia de campo eléctrico aplicado. Si este es el caso, a la temperatura del cero absoluto, todos los dipolos estarán perfectamente alineados según una misma dirección, denominada *eje polar*, tal como se muestra en la Figura 19.24a. A temperaturas superiores, los dipolos se desordenarán parcialmente como consecuencia de la agitación térmica, lo que se traducirá en una disminución de la polarización (Figura 19.24b)[22].

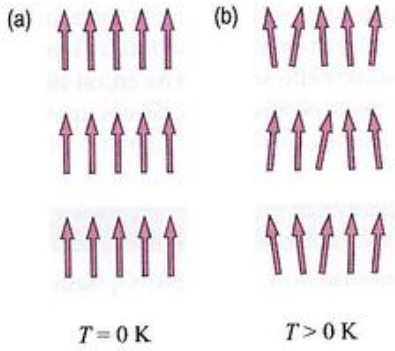


Figura 19.24. En un electreto, o material dieléctrico constituido por dipolos permanentes, (a) en el cero absoluto, todos sus dipolos estarán alineados y, (b) a cualquier otra temperatura, la agitación térmica los desordenará, aunque sobrevive cierta orientación preferente.

Este es el denominado a veces **efecto piroeléctrico primario** para distinguirlo de otro, también debido a la temperatura, que se conoce con el nombre de **efecto piroeléctrico secundario**, y que no es más que una consecuencia de la dilatación térmica, que altera las dimensiones de la celdilla y, con ello, el momento dipolar eléctrico.

Los materiales piroeléctricos sirven de base para la fabricación de dispositivos detectores de calor extremadamente sensibles, debido a que la aplicación de calor genera en ellos

[21] Un *electreto* es el análogo eléctrico de un imán, pero no resulta tan útil como este. Las cargas de polarización que los electretos permanentes poseen en su superficie se ven canceladas por las partículas cargadas del aire. De este modo, el electreto acaba despolarizándose y no ofrece campos eléctricos medibles.

[22] La *piroelectricidad* no debe confundirse con la denominada *termoelectricidad*, que se estudiará en el Capítulo 22. En una aplicación típica de la piroelectricidad, todo el cristal cambia de una a otra temperatura y, como resultado de ello, se establece una diferencia de potencial temporal a través del cristal. En cambio, en una aplicación típica de termoelectricidad, un lado del material se mantiene a una temperatura, y el otro, a una temperatura diferente, dando como resultado una tensión permanente a través del cristal.

tensiones eléctricas transitorias (nunca constantes)[23]. Por último, conviene señalar que todo material piroeléctrico es a la vez piezoeléctrico, pero no lo contrario. La razón es que lo esencial de un material piezoeléctrico es la carencia de centro de simetría, y esa característica siempre está presente en los materiales piroeléctricos. Pero un material piezoeléctrico no tiene por qué ser capaz de mantener una polarización permanente en ausencia de campo aplicado, por lo que no tiene que ser piroeléctrico.

19.3.3. Ferroelectricidad

Los **ferroeléctricos**[24] son materiales dieléctricos que, al igual que los piroeléctricos, pueden presentar una polarización permanente de forma espontánea, es decir, en ausencia de campo eléctrico aplicado. Ahora bien, en los materiales piroeléctricos es imposible cambiar el sentido de la polarización, ni siquiera con campos próximos a los valores de ruptura. Para los ferroeléctricos, sin embargo, la polarización puede ser invertida. Son ejemplos típicos de ferroeléctricos la sal de Rochelle ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) y el ya mencionado titanato de bario ($BaTiO_3$).

Sucede, además, que todos los materiales ferroeléctricos también son piezoeléctricos, pero lo contrario no es cierto. Así, por ejemplo, el titanato de bario es ferroeléctrico y, consecuentemente, también es piezoeléctrico. Pero el cuarzo, que es piezoeléctrico, no es ferroeléctrico, porque no tiene polarización espontánea, ni tampoco puede ver reorientada su polarización porque ello exigiría la rotura de algunos enlaces covalentes.

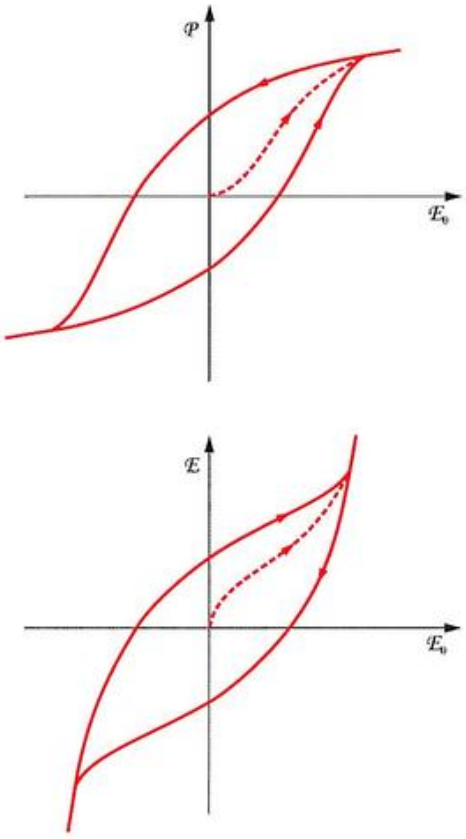


Figura 19.25. Curva de histéresis de un material ferroeléctrico. En cualquiera de las dos representaciones, la curva descrita para valores de $\mathcal{E}_0$ crecientes no es la misma que la seguida para $\mathcal{E}_0$ decrecientes. El tramo discontinuo corresponde a la llamada *curva de primera polarización*.

Curva de histéresis

La peculiaridad más característica de los ferroeléctricos es que la dependencia de su polarización, $\mathcal{P}$, con el campo eléctrico aplicado, $\mathcal{E}_0$, tiene la forma de bucle de **histéresis**[25] (Figura 19.25), es decir, la dependencia no solo no es lineal, sino que, además, es bivaluada (esto es, para un mismo valor del campo aplicado, son posibles dos valores de la polarización).

Esta sorprendente característica puede justificarse admitiendo que el material se encuentra subdividido en **dominios**, esto es, en pequeñas regiones espaciales (habitualmente de tamaño micrométrico) en cada una de las cuales los momentos dipolares tienen la misma orientación, diferente de las regiones vecinas (Figura 19.26). Las zonas de transición entre dominios, de varios angstroms de espesor, se denominan **paredes de dominio**.

Comprender esta organización interna en dominios requiere cierta reflexión. Consideremos primeramente un bloque de material ferroeléctrico monocristalino. En dicho material, todas las celdillas tendrán la misma orientación cristalográfica, pero, aun así, pueden existir dentro de él distintos dominios (Figura 19.26a). Lo que distingue a un dominio de otro no es su dirección de orientación dipolar (la misma en todos ellos), sino solo su sentido. Piense, por ejemplo, en la celdilla del titanato de bario: la dirección del momento dipolar eléctrico de una celdilla está fijada por la orientación cristalográfica de la estructura a la que pertenece, pero su sentido dependerá de la posición que ocupe el

[23] Un dispositivo consistente en un material ferroeléctrico emparedado entre dos electrodos, cada uno de los cuales se mantiene a distinta temperatura, sí es capaz de generar una tensión constante, pero ello es debido a un fenómeno diferente, conocido como *termoelectricidad*.

[24] El nombre puede inducir a error. Los *ferroeléctricos* rara vez poseen hierro en su composición. El nombre les viene porque se comportan de modo parecido a como lo hacen, frente al campo magnético, los materiales llamados *ferromagnéticos*, conocidos desde mucho antes, y muchos de los cuales sí contienen hierro.

[25] El término *histéresis* designa a cualquier fenómeno por el que el estado de un material depende de su historia previa y se manifiesta por el retraso del efecto sobre la causa que lo produce. De hecho, el término proviene del término griego que significa «retraso». La histéresis es un fenómeno bastante frecuente en los sistemas complejos, pues representa una asimetría entre el comportamiento exhibido frente al aumento de la causa perturbadora (el campo eléctrico) y el mostrado frente a su disminución. Piense en usted mismo, que es un sistema extremadamente complejo: ¿reacciona de igual manera cuando ha de pagar que cuando ha de cobrar?

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

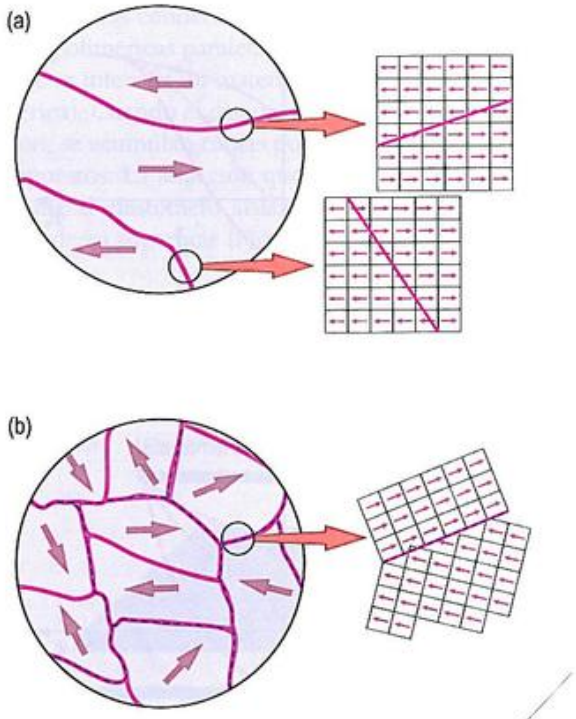


Figura 19.26. Estructura de dominios de un material ferroeléctrico (a) monocristalino y (b) policristalino. Las líneas rosas representan las paredes de dominio, y las azules discontinuas, los límites de grano. Las flechas indican la orientación del momento dipolar eléctrico de cada dominio.

ion central (Ti^{4+}), por encima o por debajo del plano medio de la celdilla, y esta posición puede variar. Así pues, lo único que distinguirá a los distintos dominios de un bloque ferroeléctrico monocristalino será el sentido de su polarización, ya que la dirección será en todos la misma. Un material ferroeléctrico policristalino también se organiza internamente por medio de dominios (Figura 19.26b). La situación, no obstante, es algo diferente, pues el material policristalino ya posee, de por sí, una subestructura: los policristales o granos. Los límites de un grano pueden coincidir con las paredes de dominio, pero, por lo general, sucederá que un mismo grano (que no deja de ser una porción monocristalina) se hallará subdividida en diferentes dominios. Los dominios de un mismo grano tendrán la misma dirección dipolar, pero los dominios de granos distintos pueden tenerla muy diferente.

Pero ¿cómo se originan los dominios? Es la interacción mutua entre los dipolos vecinos lo que ocasiona su ordenamiento. Esta tendencia a la ordenación se transmite de un dipolo a otro, de manera que regiones enteras del material quedan polarizadas en una dirección dada. Pero, desde el punto de vista energético, resulta más ventajosa la formación de estructuras con muchos dominios. La Figura 19.27 muestra que, a medida que crece el número de dominios, el alcance del campo eléctrico creado por el material polarizado va disminuyendo, y con él, su energía, porque, en parte, se autocancela.

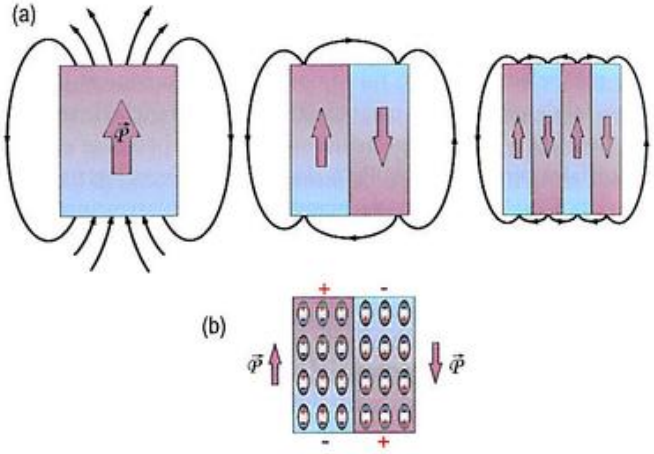


Figura 19.27. (a) Los dominios tienden a subdividirse en dominios menores y polarizaciones alternadamente opuestas porque, con ello, se reduce la energía del sistema. (b) Representación bidimensional de la disposición de cationes y aniones en dos dominios contiguos con polarización invertida.

Por otro lado, la sucesiva subdivisión también tiene un coste energético: el debido a la creación de las paredes de los dominios, que, como todas las interficies, introducen un exceso de energía (unos 10^{-2} J/m^2). Así pues, la estructura final representará un equilibrio entre estas dos tendencias contrapuestas.

Como decíamos, la existencia de dominios dieléctricos en el interior del material puede explicar la curva de histéresis y, en particular, cómo es posible que un material con regiones microscópicas polarizadas tenga una polarización macroscópica nula. Como la polarización total del material es igual a la suma vectorial de las polarizaciones de todos sus dominios, si estos se hallan orientados al azar, su efecto puede llegar a cancelarse completamente (puntos *C* y *F* de la gráfica de la Figura 19.28).

La acción de un campo eléctrico externo puede incrementar la polarización de un material ferroeléctrico. El mecanismo principal hace que aquellos dominios cuya dirección está orientada favorablemente con la dirección del campo *crezcan* a expensas de los orientados menos favorablemente, hasta que todo el material esté ocupado por un único monodominio. Para que esto sea posible, las paredes de los dominios han de desplazarse. Contrariamente a lo que pudiera parecer, este movimiento solo exige pequeñísimos desplazamientos de los iones en el interior de cada celdilla. Cuando los dominios crecen, el resultado final es que la polarización total crece también muy rápidamente (tramo *OA*, en la curva de la Figura 19.28). La polarización final del material constituido por un único bloque monodominio se denomina **polarización de saturación**, $\mathcal{P}_S$.

Una vez alcanzada esta situación de saturación, los posteriores aumentos del campo eléctrico solo podrán forzar el aumento del módulo de los momentos dipolares, mediante el mecanismo de polarización iónica. Esta es la razón por la

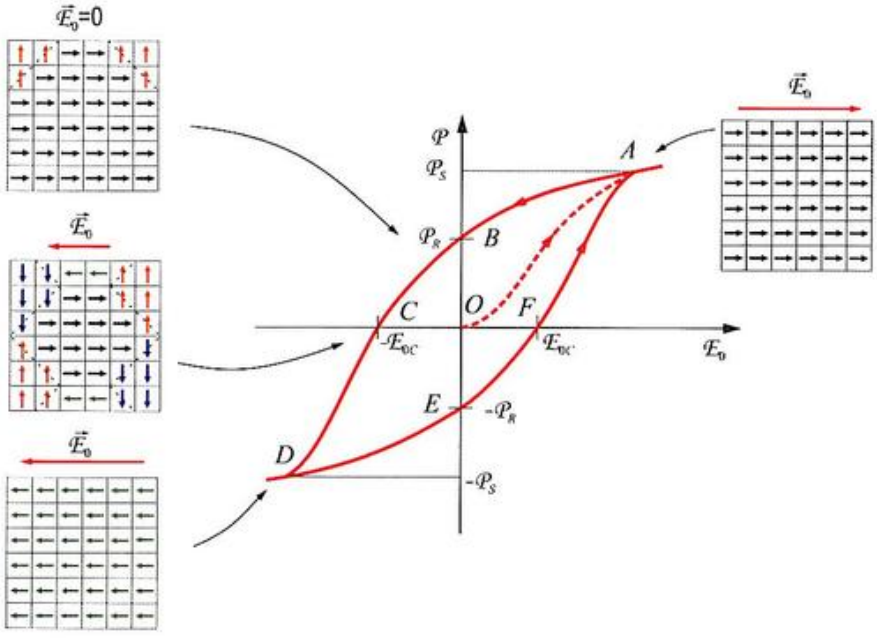


Figura 19.28. Interpretación microscópica de la curva de histéresis de un material ferroeléctrico. La presencia de dominios explica perfectamente el comportamiento observado.

que, incluso alcanzada la situación que se ha denominado *de saturación*, la polarización puede seguir creciendo si lo hace el campo aplicado.

Si, una vez alcanzada la saturación, se disminuye hasta hacer nulo el campo eléctrico aplicado (tramo *AB*), se comprueba que la polarización no desaparece, sino que se reduce hasta un valor denominado **polarización remanente**, $\mathcal{P}_R$, resultado del equilibrio mencionado entre la subdivisión de dominios y la creación de nuevas paredes. Así pues, para despolarizar al material, no basta con anular el campo, sino que hay que aplicar un campo con sentido opuesto al que causó la polarización del material (tramo *BC*) y que se denomina **campo coercitivo**, $\mathcal{E}_{0C}$.

Los campos alternos producen bucles de histéresis como el indicado en la Figura 19.28 por el circuito *ABCDEFA*. (Nótese que el tramo *OA*, correspondiente al camino seguido durante la primera polarización, solo se recorre la primera vez). La energía consumida por unidad de volumen cada vez que se completa un ciclo —necesaria para mover las paredes de los dominios— es igual al área encerrada por dicho bucle[26]. Esto da idea de la «dureza» ferroeléctrica del material. Cuanto mayor es el área encerrada, mayor resulta la dureza ferroeléctrica del material. Conviene advertir que esta «dureza» no es una característica exclusivamente dependiente del material; también depende de la frecuencia del campo aplicado.

[26] En efecto, es fácil comprobar que el producto $(\mathcal{P}\cdot\mathcal{E}_0)$ tiene dimensiones de energía por unidad de volumen: $[\mathcal{P}\cdot\mathcal{E}_0] = (\mathrm{C\cdot m^{-2}})\cdot(\mathrm{V\cdot m^{-1}}) = \mathrm{C\cdot V\cdot m^{-3}} = \mathrm{J\cdot m^{-3}}$.

Temperatura ferroeléctrica de Curie

Una consecuencia importante que se deriva de la existencia de histéresis es la imposibilidad de definir una constante dieléctrica única del material, ya que esta será función del propio campo aplicado y de la «historia» del material. Todo ello se debe a que $\varepsilon_r = \mathcal{E}_0/\mathcal{E}$, y $\mathcal{E}$ depende de la polarización del material, de modo que ε_r varía porque lo hace $\mathcal{P}$. Se comprueba experimentalmente, además, que la constante dieléctrica también depende fuertemente de la temperatura.

En los materiales ferroeléctricos, sucede que, cuando se eleva la temperatura, $\mathcal{P}$ disminuye y, a cierta temperatura T_C, denominada *temperatura ferroeléctrica de Curie*, llega a anularse. Ello se debe a que, cuando $T > T_C$, la agitación térmica destruye el *estado ferroeléctrico* y el material pasa al *estado paraeléctrico* (se trata, en efecto, de un tipo de transformación de fase de primer orden). Es difícil describir la dependencia térmica de la ε_r para el estado ferroeléctrico (porque es compleja la dependencia térmica de $\mathcal{P}$), sin embargo, la descripción es muy sencilla para el estado paraeléctrico, en el que la dependencia de ε_r respecto de la temperatura viene dada por la conocida **ley de Curie-Weiss** (Nota 19.8):

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T - T_C} \qquad (19.46)$$

siendo C una constante. Nótese que, a temperaturas próximas a T_C, ε_r se hace enorme, pudiendo alcanzar valores de $5\cdot10^4$ a 10^5. Los valores de la temperatura de Curie para diversos materiales ferroeléctricos se exponen en la Tabla 19.8.

© Ediciones Paraninfo

En algunos materiales, también se ha detectado la transición a un *estado antiferroeléctrico*. Este estado consiste en una distribución ordenada antiparalela de dipolos y puede detectarse por un cambio brusco en la constante dieléctrica a la temperatura de transición.

Tabla 19.8. Temperatura de Curie y polarización de saturación de algunos materiales ferroeléctricos. (D = deuterio).

Material	T_C (K)	$\mathcal{P}_S$ (C/m²)
$BaTiO_3$	408	$26.0 \cdot 10^{-2}$ (a 296 K)
KD_2PO_4	213	$4.5 \cdot 10^{-2}$ (a 180 K)
KH_2AsO_4	97	$5.0 \cdot 10^{-2}$ (a 78 K)
KH_2PO_4	123	$5.3 \cdot 10^{-2}$ (a 96 K)
$KNbO_3$	708	$30.0 \cdot 10^{-2}$ (a 523 K)
$LiNbO_3$	1 480	$71 \cdot 10^{-2}$ (a 296 K)
$LiTaO_3$	938	$23 \cdot 10^{-2}$ (a 720 K)
$PbTiO_3$	765	$>50 \cdot 10^{-2}$ (a 296 K)
RbH_2PO_4	147	$5.6 \cdot 10^{-2}$ (a 90 K)
Seleniato de triglicerina	295	$3.2 \cdot 10^{-2}$ (a 283 K)
$SrTiO_3$	110	$3.0 \cdot 10^{-2}$ (a 4 K)
Sulfato de triglicerina	322	$2.8 \cdot 10^{-2}$ (a 29 K)

Aplicaciones

La posibilidad de que un material ferroeléctrico posea dos estados estables dependiendo de la dirección de polarización lo convierte en un buen candidato para ser empleado como *dispositivo de memoria*. Una de las direcciones de polarización representaría un «1» y la otra, un «0». Aunque se han fabricado matrices de memoria ferroeléctricas, que muestran polarización remanente elevada, alta temperatura de Curie y bajo campo coercitivo, no han podido competir, por el momento, con las memorias semiconductoras, principalmente porque su densidad de compactación es algo menor y su tiempo de acceso es prohibitivamente alto para ser admisible en los ordenadores actuales.

19.4. Materiales aislantes de interés tecnológico

Entre las aplicaciones típicas de los materiales aislantes, se encuentran el aislamiento de líneas de potencia, interruptores y enchufes. La tecnología eléctrica sería imposible sin estos materiales. Sin embargo, lo que más interés despierta hoy en día es el aspecto dieléctrico de estos materiales, aprovechable en aplicaciones como condensadores, transductores electromecánicos y los denominados músculos artificiales, entre otras.

En la Nota 19.9, se encontrará información acerca de la caracterización de las propiedades dieléctricas más elementales.

En lo concerniente a los materiales cerámicos tradicionales, su uso principal, anteriormente señalado, es el de servir como aislante. Destacan para esta función la *porcelana* (que, dependiendo del tipo, puede servir para baja, media o alta tensión), la *esteatita* (ampliamente utilizada para aislamiento a alta frecuencia debido a sus bajas pérdidas dieléctricas), la *forsterita* (con un factor de pérdidas dieléctricas aún más bajo que la esteatita que la hace idónea en aislamientos para microondas) y la *cordierita* (empleada como soporte para resistencias). Además, otras cerámicas como la *alúmina* (también empleada como sustrato en microelectrónica), los *titanatos* y la *mica* se destinan principalmente a la fabricación de condensadores.

Aplicaciones muy diferentes se reservan para los cerámicos ferroeléctricos, como los denominados *PZT*, que son aleaciones de óxidos de plomo, zirconio y titanio (PbO, ZrO_2 y TiO_2). Manipulando la composición y microestructura de los PZT, es posible controlar sus propiedades para adecuarlas a los requerimientos. La estructura cristalina de los PZT es de tipo perovskita, la misma del titanato de bario, cuando el número de cationes divalentes (Pb^{2+}) es el mismo que el de tetravalentes (Zr^{4+} más Ti^{4+}). En otras palabras, los PZT pueden verse como aleaciones binarias de $PbZrO_3$-$PbTiO_3$. La variabilidad de las propiedades de los PZT es principalmente debida a las proporciones en las que intervienen el Zr y el Ti. La fórmula general es, entonces, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, con x variando entre 0 y 1. Entre las principales aplicaciones de estas cerámicas ferroeléctricas están aquellas que hacen uso de su carácter piezoeléctrico. Entre ellas, se incluye un numeroso grupo de dispositivos basados en ultrasonidos: dispositivos de limpieza, equipos de soldadura y equipos de ensayos no destructivos. También se basan en materiales piezoeléctricos ciertos equipos para el registro de vibraciones.

Por otra parte, los materiales poliméricos, como el resto de materiales, pueden mostrar polarización debido al desplazamiento de sus electrones. Por ejemplo, muchas moléculas poliméricas contienen grupos, tales como $C^+=O^-$ o C^+-Cl^-, que constituyen dipolos permanentes. La alineación de estos con el campo eléctrico aplicado añade una nueva contribución (*orientacional*) a la polarización.

Sin embargo, ninguno de los mecanismos de polarización de los polímeros da una ε_r tan elevada como las de los dieléctricos cerámicos, así que su uso en condensadores solo es admisible cuando se buscan dispositivos de bajo coste y que no exijan muy bajas tolerancias en el valor de la capacidad (los condensadores poliméricos con bajas tolerancias pueden fabricarse, pero exigen técnicas que permitan fabricar películas finas de espesor muy bien controlado). Los cuatro materiales poliméricos más comúnmente empleados (PET, PC, PS y PP) permiten esta posibilidad, consiguiéndose con ellos películas de tan solo 2 μm de espesor, libres de defectos.

Pero no todos los materiales poliméricos se comportan igual: el poliestireno (PS), por ejemplo, no tiene grupos polares, así que su polarización solo puede ser del tipo electrónico, pero no orientacional. Como los electrones tienen muy poca masa, pueden seguir perfectamente las evoluciones del campo, así que ε_r es la misma para 1 kHz y para 1 MHz. Por su parte, el poliéster (PET) tiene una ε_r que depende fuertemente de la temperatura (Figura 19.29). Por encima de la temperatura de transición vítrea, T_v, el PET tiene un incremento adicional de ε_r, pero también se disparan sus pérdidas dieléctricas (tan δ muy grande). Naturalmente, la temperatura no tiene efectos significativos sobre el PS, porque la polarización inducida es insensible a ella. En consecuencia, el PS se elige como dieléctrico en condensadores que requieren buena estabilidad a la frecuencia y a la temperatura.

En la Adenda de este capítulo, encontrará información adicional sobre cómo se fabrican los condensadores más habituales del mercado.

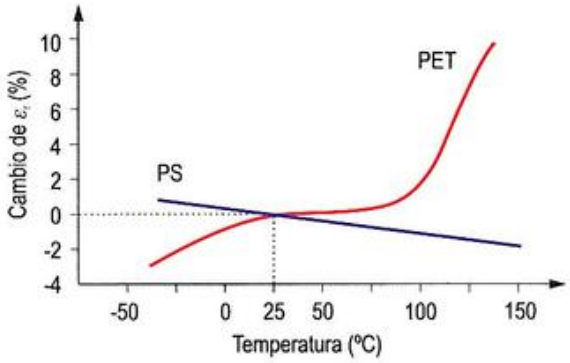


Figura 19.29. Cambio porcentual de la constante dieléctrica con la temperatura en relación a la constante medida a 25 °C (1 kHz) para los dieléctricos PS y PET.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

19.1. El polietileno es uno de los materiales que se usan como recubrimiento en cables eléctricos para baja tensión. Teniendo en cuenta que el espesor, aunque variable, suele tener un mínimo de unos 0.3 mm para un cable estándar:

a) Calcule el valor mínimo, de la propiedad eléctrica que considere, exigible al material aislante para asegurar protección al manipular el cable.

b) Verifique si el PE es efectivamente un buen material para esta aplicación, el margen de seguridad con el que se cuenta al emplearlo y el espesor mínimo exigible a la funda de PE.

Dato: $\mathcal{E}_R$ (PE) = 20.3 MV/m.

Solución: (a) La propiedad que nos interesa es la rigidez dieléctrica, $\mathcal{E}_R > 0.6$ MV/m. (b) Sí; 33.83; $1.18 \cdot 10^{-2}$ mm.

19.2. Seleccione un material, de entre los de la tabla adjunta, para aislar electricamente una superficie de $5 \cdot 10^3$ cm² en una aeronave, de modo que sea capaz de soportar diferencias de potencial de hasta 10^4 V.

	$\mathcal{E}_R$ (MV/m)	δ (g/cm³)
Alúmina	13.4	3.9
Plexiglás	19.7	1.11
Polietileno (HD)	21.7	1.24

Solución: Plexiglás.

19.3. Un condensador está fabricado con un material dieléctrico de constante dieléctrica igual a 1 000 y espesor de 0.5 mm. Las armaduras son placas metálicas adheridas a ambos lados del dieléctrico. Debido a una ligera distorsión de una de las placas, ⅓ de su área está separada del dieléctrico por un espacio de aire de 1 μm. Los restantes ⅔ de la placa están en perfecto contacto, y la segunda placa no tiene defecto alguno. Discuta el efecto de la presencia de la irregularidad (con relación a un condensador no defectuoso) sobre:

a) La capacidad.

b) La tensión de ruptura.

Datos: $\mathcal{E}_R$(dieléctrico) = $2 \cdot 10^6$ V/m y $\mathcal{E}_R$(aire) = $3 \cdot 10^6$ V/m.

Considere que el condensador defectuoso puede modelarse como una asociación conveniente (serie y/o paralelo) de condensadores libres de defectos y condensadores con aire entre las placas, de las dimensiones adecuadas.

Solución: (a) $C^* = 0.78C$. (b) $\Delta V^*_{ruptura} = 4.5$ V.

19.4. Un condensador de placas plano-paralelas posee una capacidad de $2.69 \cdot 10^{-11}$ F cuando se coloca un dieléctrico de naturaleza desconocida, área $24 \cdot 10^{-4}$ m² y espesor 3 mm.

a) Con ayuda de la Tabla 19.2, indique de qué material se trata.

b) Calcule la polarización cuando la tensión aplicada entre las placas es de 220 V, y determine el porcentaje que supone el campo inducido en el dieléctrico del aplicado exteriormente.

Datos: $\mathcal{E}_R$(dieléctrico) = $2 \cdot 10^6$ V/m, $\mathcal{E}_R$(aire) = $3 \cdot 10^6$ V/m y $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Solución: (a) Nailon-6,6. (b) $\mathcal{P} = 4.78 \cdot 10^{-7}$ C·m⁻²; 64 %.

19.5. Se conoce que la polarización electrónica de un gas noble, en condiciones normales, vale $1.03 \cdot 10^{-9}$ C/m² cuando se le aplica una diferencia de potencial de 500 V a través de una distancia de 2.5 mm. Determine de qué gas concreto puede tratarse.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$. Necesitará consultar una tabla de radios atómicos de los gases nobles. En el Apéndice C de este libro puede encontrar una.

Solución: Rn.

19.6. Considerando un cristal de SrO en el que se ha medido una polarización iónica de $2.05 \cdot 10^{-7}$ C/m², determine:
a) El valor del campo actuante en el interior del material.
b) La polarización $\mathcal{P}$.
Datos: $r(Sr^{2+}) = 113$ pm, $r(O^{2-}) = 140$ pm, $\bar{n} = 7$, $\varepsilon_r = 14.5$, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ y estructura del SrO del tipo NaCl.

Solución: (a) $2.01 \cdot 10^3$ V/m. (b) $2.4 \cdot 10^{-7}$ C/m².

19.7. Determine la energía de activación para el movimiento de cationes Mg^{2+} en el MgO sabiendo que las conductividades debidas al movimiento catiónico, a 500 y 1 000 °C, valen $7.52 \cdot 10^{-16}$ y $2.65 \cdot 10^{-7}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$, respectivamente.
Dato: $R = 8.31$ J/(K·mol).

Solución: $Q = 3.3 \cdot 10^5$ J·mol⁻¹.

19.8. Una larga y fina rodaja de un material dieléctrico tiene una densidad atómica de $5 \cdot 10^{28}$ átomos/m³, y cada átomo tiene una polarizabilidad de 10^{-40} F·m². Halle el valor del campo local cuando el campo eléctrico exterior aplicado es de 1 V·m⁻¹.
Dato: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Solución: $\mathcal{E}_{loc} = 0.72$ V/m.

19.9. Quiere fabricarse un condensador de placas plano-paralelas con una capacidad mínima de $60 \cdot 10^{-12}$ F cuando se aplica una tensión alterna de 500 V y 1 MHz. Sabiendo que el condensador tiene unas dimensiones de 35×50 mm y que la separación entre placas es de 1.5 mm, escoja, de entre los materiales de la tabla, el que considere más adecuado teniendo en cuenta que desean minimizarse las pérdidas.

		A 10^5 Hz	
	$\mathcal{E}_R$ (MV/m)	ε_r	tan δ
Alúmina	13.4	8.9	$3.3 \cdot 10^{-4}$
Poliestireno	19.7	2.56	$0.7 \cdot 10^{-4}$
Polietileno	21.7	2.26	$5 \cdot 10^{-4}$
Rutilo	6	86	$3 \cdot 10^{-4}$

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Solución: Rutilo.

19.10. Desea construirse un encendedor en el que sea necesario aplicar una fuerza muy pequeña para su encendido. Se ha escogido un bloque piezoeléctrico de titanato de bario, de sección 0.07 mm² y espesor de 0.5 mm. Sabiendo que la separación entre los electrodos se ha previsto que sea de 0.25 mm, determine si, con estas condiciones, el encendedor tendrá un fácil encendido.
Datos: $\mathcal{E}_R$ (aire) = 3 MV/m, ε_R ($BaTiO_3$) = 1 250, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y $k_p = 140 \cdot 10^{-12}$ C/N.

Solución: El encendedor es de fácil encendido (F = 7.12 N).

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

19.1. La menor conductividad de los aislantes frente a los semiconductores se debe:
a) A la existencia de solapamiento de bandas en los semiconductores.
b) Al valor más pequeño del intervalo prohibido en los semiconductores.
c) A la existencia de una banda de conducción más ancha en los semiconductores que en los aislantes.

19.2. Puede expresarse la conductividad de un material iónico como $\sigma = \sigma_e + \sigma_i$, donde $\sigma_e = \sigma_0 \exp(-E_{IP}/2k_BT)$ y $\sigma_i = n_i(z_ie)^2 D_{0i} \exp(-E_{ii}/k_BT)/k_BT$.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.3. La permisividad eléctrica de un medio se expresa en:
a) F·m.
b) $F \cdot m^{-1}$.
c) $(F \cdot m)^{-1}$.
d) Es adimensional.

19.4. Si, en un condensador de placas plano-paralelas, se duplica la distancia entre las placas, la capacidad del condensador se:
a) Duplica.
b) Cuadruplica.
c) Reduce a la mitad.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

19.5. La capacidad eléctrica de un condensador de placas plano-paralelas es inversamente proporcional a la tensión entre las placas.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.6. En general, la constante dieléctrica de un material:
a) Polimérico es mayor que la de uno cerámico, pero inferior a la de un molecular.
b) Molecular es mayor que la de uno cerámico, pero inferior a la de un polimérico.
c) Polimérico es mayor que la de materiales cerámicos y moleculares.
d) Cerámico es mayor que la de materiales poliméricos y moleculares.

19.7. La polarización en un material dieléctrico:
a) Se define como el momento dipolar neto por unidad de área.
b) Se expresa en C/m^2.
c) Se expresa en C/m^3.

19.8. La polarización en un material dieléctrico puede expresarse como $\mathcal{P} = \varepsilon_r(\varepsilon_0 - 1)\mathcal{E}$.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.9. En un material dieléctrico molecular apolar, la polarización es debida a:
a) Únicamente a la contribución electrónica.
b) La contribución electrónica e iónica.
c) La contribución electrónica, iónica y orientacional.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta

19.10. La expresión de Clausius-Mossotti relaciona la:
a) Polarizabilidad con la constante dieléctrica.
b) Polarización con el campo aplicado.
c) Constante dieléctrica con las pérdidas.

19.11. La parte imaginaria de la constante dieléctrica bajo campos alternos es la que describe las pérdidas dieléctricas.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.12. Si un dieléctrico se somete a un campo eléctrico alterno, la potencia eléctrica disipada en forma de calor por unidad de volumen adopta la expresión:
a) $P_V = \pi\upsilon\varepsilon_0\varepsilon\mathcal{E}_m \tan\delta$.
b) $P_V = \pi\upsilon\varepsilon_r\mathcal{E}_m \tan\delta$.
c) $P_V = \pi\upsilon\varepsilon\mathcal{E}_m^2 \tan\delta$.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

19.13. Las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) de un dieléctrico cuya polarización es:
a) Orientacional son dependientes de la temperatura y de la frecuencia.
b) Orientacional son independientes de la temperatura, pero dependientes de la frecuencia.
c) Puramente electrónica son dependientes de la temperatura y de la frecuencia.
d) Puramente electrónica son dependientes de la frecuencia, pero no de la temperatura.

19.14. En relación a piro, piezo y ferroelectricidad:
a) Todos los materiales piezoeléctricos son también piroeléctricos.
b) Todos los materiales piroeléctricos son también piezoeléctricos.
c) Todos los materiales piezoeléctricos son también ferroeléctricos.

19.15. Para que un material sea piroeléctrico, su estructura debe carecer de centro de simetría y ha de ser capaz de mantener una polarización permanente en ausencia de campo aplicado.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.16. El módulo piezoeléctrico es:
a) Directamente proporcional al cuadrado del esfuerzo mecánico e inversamente proporcional a la polarización.
b) Directamente proporcional al cuadrado de la polarización e inversamente proporcional al esfuerzo mecánico.
c) Directamente proporcional a la polarización e inversamente proporcional al esfuerzo mecánico.
d) Ninguna afirmación de las anteriores es correcta.

19.17. Los materiales ferroeléctricos son también piroeléctricos.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.18. En relación con el ciclo de histéresis de un material ferroeléctrico:
a) Cuando se anula el campo aplicado, la polarización no tiene que desaparecer completamente.
b) La aplicación del campo coercitivo permite alinear los dipolos y así eliminar la polarización remanente.
c) En valor absoluto, el campo asociado a la polarización de saturación es siempre inferior al asociado a la polarización remanente.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

19.19. La temperatura de Curie de un material ferroeléctrico es aquella por encima de la cual su polarización espontánea desaparece.
a) Verdadero.
b) Falso.

19.20. A una temperatura menor que la de Curie, la constante dieléctrica de un material ferroeléctrico es:
a) Dependiente del campo aplicado, pero no de la temperatura.
b) Dependiente de la temperatura, pero no del campo aplicado.
c) Dependiente de la temperatura y del campo aplicado.
d) Independiente de la temperatura y del campo aplicado

19.21. Suelen escogerse materiales poliméricos cuando desean fabricarse condensadores de elevada capacidad.
a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

19.1. (b); **19.2.** (a); **19.3.** (b); **19.4.** (c); **19.5.** (b); **19.6.** (d); **19.7.** (b); **19.8.** (b); **19.9.** (a); **19.10.** (a); **19.11.** (a); **19.12.** (c); **19.13.** (a); **19.14.** (b); **19.15.** (a); **19.16.** (c); **19.17.** (a); **19.18.** (a); **19.19.** (a); **19.20.** (c); **19.21.** (b).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 20

Propiedades magnéticas de los materiales

CONTENIDO

20.1. Introducción
20.2. Conceptos básicos
20.3. Campo magnético en el interior de un material
20.4. Tipos de magnetismo
20.5. Estructura de dominios
20.6. Curva de histéresis
20.7. Materiales magnéticos de interés tecnológico
20.8. Magnetorresistividad gigante y espintrónica

RECURSOS DIGITALES

Nota 20.1. Relaciones giroscópicas.
Nota 20.2. Cuantización de momentos angulares y magnéticos.
Nota 20.3. Campo magnético interior de un solenoide.
Nota 20.4. Permeabilidad diamagnética.
Nota 20.5. Permeabilidad paramagnética de Pauli.
Nota 20.6. Deducción de la ley de paramagnética de Curie.
Nota 20.7. La ley de Curie-Weiss.
Nota 20.8. Obtención de curvas de magnetización.
Nota 20.9. Almacenamiento magnético de información.

Adenda: Almacenamiento de energía magnética por superconducción

20.1. Introducción

Aunque el fenómeno del magnetismo es conocido desde hace miles de años, la comprensión de los principios básicos que lo rigen se ha resistido a los científicos hasta tiempos recientes y, en muchos aspectos, solo ha sido posible con el advenimiento de la Mecánica Cuántica. Gracias al conocimiento alcanzado, hoy día las propiedades magnéticas de los materiales son bien conocidas, y son muchos los dispositivos tecnológicos que las aprovechan (como generadores de electricidad, transformadores, motores eléctricos, altavoces y discos de almacenamiento, por citar algunos).

Se ha producido, además, una eclosión del número de materiales magnéticos, lo que contrasta con el hecho de que, durante muchos siglos, fueron la piedra imán (el mineral magnetita que se encuentra en la naturaleza), el hierro y algunos aceros los únicos materiales magnéticos conocidos. Y ello pese a que, contrariamente a lo que podría suponerse, los fenómenos magnéticos son absolutamente universales, esto es, todas las sustancias se ven influidas, en mayor o menor grado, por la presencia de un campo magnético. La respuesta, no obstante, puede ser muy diversa.

Cuando un material como el hierro se aproxima a un imán, experimenta una fuerza de atracción. Todo sucede como si el campo que genera el imán penetrase dentro del material y este amplificase enormemente sus efectos. El resultado es que el campo magnético en el interior del hierro es más intenso que en el exterior. No solo el hierro, también el cobalto, el níquel, las aleaciones con estos elementos, y otros como el samario y el neodimio también muestran un comportamiento similar. Todos ellos se denominan materiales **ferromagnéticos**.

Algo parecido, pero a muchísima menor escala (la amplificación del campo es millones de veces menor), sucede a otros elementos como el cromo y el manganeso, pero también a compuestos como el $MnSO_4$ o el $CrCl_3$, entre otros. Tales materiales se denominan **paramagnéticos**.

Un tercer tipo de materiales, entre los que se incluyen el oro, la plata y compuestos como el NaCl o Al_2O_3, muestran una influencia magnética extraordinariamente débil, que se opone al campo externo: el campo en el interior del material se debilita en lugar de reforzarse, como sucede en el ferromagnetismo y, en menor medida, en el paramagnetismo. Se trata de un comportamiento similar al de los dieléctricos, y esta es la razón por la que los materiales que lo presentan se denominan **diamagnéticos**.

En este capítulo, proporcionaremos una breve descripción del origen de los campos magnéticos en la materia, introduciremos las diversas magnitudes magnéticas y se discutirán pormenorizadamente los diferentes tipos de magnetismo.

20.2. Conceptos básicos

Comenzaremos recordando algunos conceptos básicos relacionados con el magnetismo que, quizá, ya conozca de cursos previos.

20.2.1. Dipolos magnéticos

Es bien conocido que en un imán existen dos puntos en los que se concentran las líneas de fuerza magnéticas. Estos puntos son los denominados **polos magnéticos** (norte y sur). La imposibilidad de obtener un solo polo magnético se demuestra troceando un imán. Lo partamos por donde lo partamos, siempre habrá dos imanes más pequeños con sus respectivos polos norte y sur. Por esta razón, se dice que un imán es un **dipolo magnético** (Figura 20.1).

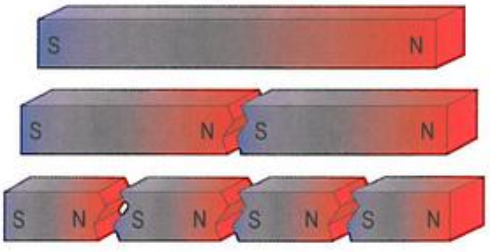


Figura 20.1. Los polos magnéticos siempre se presentan por parejas. Así, al dividir un imán por la mitad, se generan dos nuevos imanes, ya que cada una de las partes sigue comportándose como un imán, con polo norte y polo sur. El proceso de división puede repetirse tantas veces como se desee y siempre se obtendrán nuevos imanes.

Nuestro interés por los dipolos magnéticos nace del hecho de que las propiedades magnéticas de los materiales son consecuencia de que, bajo ciertas circunstancias, algunos átomos e iones se comportan como dipolos magnéticos elementales cuya orientación se ve influida por la aplicación de un campo magnético externo.

Podemos crear un dipolo magnético haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una espira conductora. De hecho, la espira se comporta como un auténtico imán, cuyas caras corresponden a un polo o a otro, dependiendo del sentido con el que la corriente la recorre (Figura 20.2)[1]. Si el sentido

[1] En relación a la Figura 20.2, como veremos a lo largo de este capítulo, si en lugar de un imán, acercásemos una pieza de hierro a la espira recorrida por la corriente, el efecto sería siempre de atracción, pues la espira magnetiza al hierro generando en él un polo opuesto al de la espira, efecto que desaparece al alejarlos. Por otra parte, si una bobina tuviera muchas espiras y por ella no circulara corriente, al acercar un imán a ella se ejercería una fuerza de repulsión consecuencia de la interacción entre el campo magnético del imán y el inducido en la espira (ley de Faraday-Lenz), que tiene el mismo sentido (lo que guarda relación con el comportamiento magnético que hemos llamado *diamagnetismo*).

es horario, de acuerdo con la *regla de la mano derecha*, el campo magnético que se genera actuará enviando líneas magnéticas hacia el interior de la espira, que actuará, por tanto, como polo sur (*sumidero*). En cambio, si la corriente recorre la espira en sentido antihorario, el campo magnético generado será tal que las líneas de fuerza saldrán del plano de la espira, por lo que esta actuará como un polo norte (*fuente*).

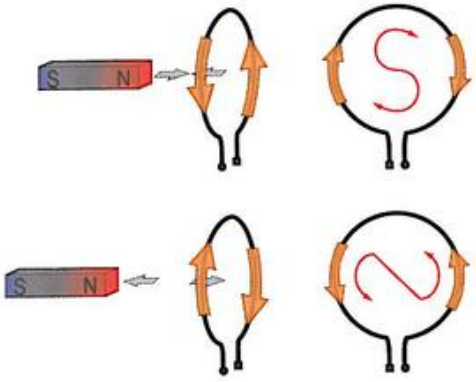


Figura 20.2. Cuando se acerca o se aleja un imán a una espira conductora por la que circula una corriente eléctrica, tienen lugar atracciones y repulsiones, como si la espira fuera otro imán con una cara norte y otra sur (la S y la N dibujadas en el interior de las figuras a la derecha sirven como regla mnemotécnica).

Se define el **momento dipolar magnético** de una espira como:

$$\vec{m} = I\,\vec{A} \qquad (20.1)$$

siendo I la intensidad que la recorre, y $\vec{A}$ el vector superficie de la espira ($\vec{m}$ es, por tanto, perpendicular al plano de la espira). De este modo, en el S.I., el momento dipolar magnético tendrá unidades de A·m^2.

Cuando una espira recorrida por una corriente eléctrica se introduce en el seno de un campo magnético, esta sufre un par de fuerzas que tiende a situarla perpendicularmente al campo, por lo que su momento dipolar queda paralelo a este, del mismo modo que una brújula se alinea con el campo magnético terrestre[2] (Figura 20.3).

Puede demostrarse que la energía potencial de una espira con momento dipolar magnético $\vec{m}$, situada en un campo magnético, $\vec{\mathcal{B}}$, viene dada por la expresión:

$$E_p = -\vec{m}\cdot\vec{\mathcal{B}} = -m\mathcal{B}\cos\theta \qquad (20.2)$$

de esta manera, la energía será mínima cuando $\vec{\mathcal{B}}$ y $\vec{m}$ sean paralelos ($\theta = 0$) y máxima cuando $\theta = \pi$. En el S.I., el campo

[2] El comportamiento es completamente similar al descrito para un dipolo eléctrico en el capítulo anterior.

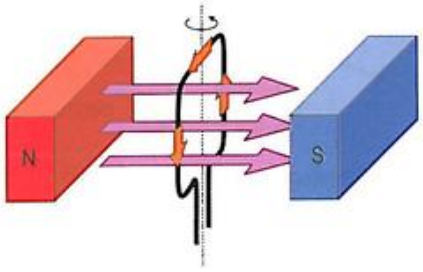


Figura 20.3. Sea cual sea la forma de una espira por la que circula corriente eléctrica, cuando está inmersa en un campo magnético, tenderá a orientarse de modo que presente la mayor superficie al campo, y sea atravesada por el mayor número posible de líneas de fuerza.

magnético $\vec{\mathcal{B}}$ se mide en teslas (T)[3], que es un compendio de unidades fundamentales: 1 T = N·s·C^{-1}·m^{-1}.

20.2.2. Origen atómico del magnetismo

Mucho antes de conocerse la estructura atómica o molecular de la materia, Ampère propuso que la magnetización de los materiales era debida a corrientes circulares microscópicas que, misteriosamente, no disipaban calor por efecto Joule. Actualmente, se sabe que dichas corrientes *amperianas* son el resultado de los movimientos de los electrones en sus átomos, fundamentalmente. Cada electrón de un átomo tiene un momento magnético que proviene de dos fuentes distintas. Por un lado, el electrón girando en torno al núcleo puede ser considerado como una pequeña espira de corriente que tendrá asociado un momento magnético orientado según la dirección de su eje de rotación. Este momento magnético se denomina **orbital**, $\vec{m}_{\ell e}$. Por otro lado, puede considerarse que cada electrón gira sobre sí mismo. Esto produce otro momento magnético que se denomina de **espín**[4], $\vec{m}_{se}$, y que está dirigido paralelamente al eje de giro. Por todo ello, cada electrón en un átomo puede imaginarse como un pequeño imán con *momentos magnéticos orbital* y de *espín* (Figura 20.4).

Además del momento dipolar de origen electrónico, los núcleos atómicos también contribuyen con un momento dipolar. Pero sucede que el momento magnético es inversamente proporcional a la masa de la partícula, y como la masa de los protones y neutrones es muy superior a la del electrón (unas mil veces mayor), los momentos dipolares magnéticos nucleares típicos resultan ser unas mil veces menores que los electrónicos, por lo que su contribución a las propiedades magnéticas de los materiales es generalmente

[3] Todavía es frecuente el uso de otra unidad que no es del S.I., el *gauss* (G), que equivale a 10^{-4} T.

[4] La palabra *espín* procede del término inglés *spin*, que significa «giro», aunque hoy sabemos que esa supuesta rotación de los electrones sobre sí mismos es solo una metáfora conveniente.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

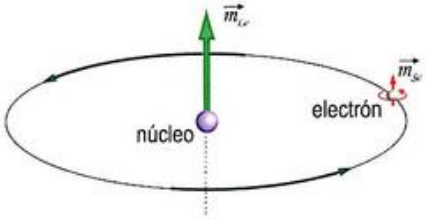


Figura 20.4. Modelo planetario de un electrón que orbita en torno al núcleo atómico. Pese a que este modelo es una sobresimplificación, ilustra convenientemente las dos aportaciones del electrón al momento dipolar magnético atómico: una, la debida a su movimiento de traslación y, otra, la debida a un supuesto movimiento de rotación del electrón sobre sí mismo.

insignificante, y no será considerada aquí. El magnetismo nuclear, no obstante, ha permitido desarrollar la valiosísima técnica médica de adquisición de imágenes por *resonancia magnética nuclear*.

Mediante un modelo clásico muy simple (vea la Nota 20.1), es posible establecer la relación existente entre los *momentos angulares*[5] *orbital* $(\vec{L}_e)$ y *de espín* $(\vec{S}_e)$, y los respectivos *momentos dipolares magnéticos orbital* $(\vec{m}_{Le})$ y *de espín* $(\vec{m}_{Se})$. La relación es:

$$\vec{m}_{Le} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L}_e \qquad (20.3a)$$

$$\vec{m}_{Se} = -\frac{e}{m_e}\vec{S}_e \qquad (20.3b)$$

donde e y m_e son la carga y la masa del electrón, respectivamente.

No obstante, hay algo que complica todo esta imagen idílica y es el hecho de que el magnetismo de la materia tiene un carácter eminentemente cuántico. Tal es así, que no solo es necesario admitir que las energías de los electrones de los átomos están cuantizadas (como ya se ha venido haciendo para explicar las propiedades eléctricas), sino que también lo están los momentos angulares de dichos electrones y, por ende, sus momentos dipolares magnéticos. La cuantización de las magnitudes vectoriales (como lo son el momento angular o el dipolar) no solo afecta a sus módulos, sino también a sus direcciones.

En lo que se refiere al módulo de los momentos dipolares magnéticos, estos no podrán tomar cualquier valor, sino solo múltiplos enteros de cierta cantidad, μ_B, que se denomina **magnetón de Bohr**. Esta unidad es el resultado de una combinación de constantes, $\mu_B = eh/(4\pi m_e)$, en la que intervienen el valor absoluto de la carga del electrón (e) y la constante de Planck (h). En el S.I., esta constante toma el valor de $9.274 \cdot 10^{-24}$ J·T^{-1}.

De modo similar, los momentos dipolares magnéticos orbitales no pueden tener cualquier orientación respecto a la dirección de un campo magnético aplicado, solo algunas están permitidas. La restricción es aún más fuerte para los momentos dipolares magnéticos de espín, que solo pueden ser paralelos o antiparalelos al campo aplicado.

Desafortunadamente, no es tarea fácil comprender (ni siquiera describir) cómo se calculan los momentos magnéticos dipolares de todo un átomo, incluyendo los efectos orbitales y de espín de todos sus electrones. Aquí solo nos limitaremos a exponer la «receta» necesaria para efectuar el cálculo, sin pretender dar justificación alguna del porqué (en la Nota 20.2, este asunto se describe con algo más de detalle).

Primera clave (el **principio de exclusión**). «La energía de los electrones en los átomos están *cuantizadas* y regidas por una combinación de cuatro números cuánticos (n, l, m_l y m_s) que no puede ser la misma para dos electrones del mismo átomo». Estos números cuánticos describen el orbital en el que se ubica cada electrón y solo pueden tomar una serie de valores enteros que se recogen en la Tabla 20.1.

Segunda clave (la **regla de Hund**). «Cuando los electrones rellenan los distintos orbitales lo hacen de modo que se ocupe el máximo número de ellos (comenzando por los de mayor número cuántico magnético posible) y con el máxi-

[5] El *momento angular* o *cinético*, normalmente designado por L, es una magnitud física de carácter vectorial que se define como el producto vectorial del vector posición de la partícula, o masa considerada, por su cantidad de movimiento, esto es, $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$. Sus dimensiones son, por tanto, m^2·kg·s^{-1}.

Tabla 20.1. Números cuánticos atómicos, con indicación de sus valores posibles y de su significado.

Número cuántico	Nombre	Valores posibles	Significado
n	Principal	1, 2, 3...	Nivel energético del orbital y tamaño de este
l	Secundario o azimutal	0... (n-1)	Subnivel energético y forma del orbital: l = 0 (para orbitales s), l = 1 (para orbitales p), l = 2 (para orbitales d) y l = 3 (para orbitales f)
m_l	Magnético	-l... 0... + l	Orientación del orbital
m_s	De espín	-1/2 y +1/2	Comportamiento magnético intrínseco del electrón

mo desapareamiento de espines posible, porque solo así se consigue la situación más estable». Esto es el resultado de una cierta interacción entre los espines electrónicos dentro de un átomo, de naturaleza exclusivamente cuántica y no magnética, que es conocida como **interacción de canje** o **de intercambio**[6]. Desgraciadamente, la naturaleza de la interacción de canje es difícil de explicar de una forma sencilla, ya que esta interacción no tiene análogo clásico. Por eso, los términos *canje* o *intercambio* ni siquiera deben interpretarse literalmente. Esta interacción se debe exclusivamente a una propiedad cuántica de los electrones: su *indistinguibilidad*.

Tercera clave (la «receta» de cálculo, propiamente dicha). El módulo del momento magnético dipolar de todo el átomo y su componente en la dirección del campo magnético aplicado se calculan como:

$$|\vec{m}_J| = m_J = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \qquad (20.4a)$$

$$m_{Jz} = g\mu_B M_J \qquad (20.4b)$$

donde:

$$J = \begin{cases} L-S & si \quad f_{oc} < 50\,\% \\ L+S & si \quad f_{oc} \geq 50\,\% \end{cases} \qquad (20.4c)$$

$$L = \sum m_l \qquad (20.4d)$$

$$S = \sum m_s \qquad (20.4e)$$

$$M_J = -J, -J+1, \ldots 0 \ldots, J-1, J \qquad (20.4f)$$

siendo L y S los números cuánticos de un orbital, f_{oc} el factor o porcentaje de ocupación de electrones del orbital considerado, y g el llamado *factor de Landé*, que se calcula como:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (20.4g)$$

Puede comprobar que de este cálculo se obtiene un único valor del módulo de $\vec{m}_J$, pero, como se detallará más adelante, pueden ser varios los valores de su proyección en la dirección del campo magnético aplicado, m_{Jz}.

Por otra parte, el llamado *número efectivo de magnetones de Bohr paramagnéticos por átomo*, $\mathcal{N}_p$, se calcula como[7]:

$$\mathcal{N}_P = g\sqrt{J(J+1)} \qquad (20.4h)$$

Y eso es todo. Una de las principales conclusiones que puede extraerse de este procedimiento de cálculo es que el momento magnético atómico es del orden de unos pocos magnetones de Bohr, lo que está de acuerdo con las medidas experimentales. Otra importante conclusión es que los átomos que tienen completamente llenos los niveles electrónicos tendrán un momento dipolar magnético atómico nulo. Esto se deduce fácilmente de las Expresiones (20.4d) y (20.4e); si todos los estados para una combinación de valores de n y l están ocupados, el momento dipolar de espín resultante será cero, porque habrá tantos electrones con $m_s = +\frac{1}{2}$ como con $m_s = -\frac{1}{2}$. También tendrán momento dipolar orbital nulo en presencia de un campo porque, para cada electrón en un estado $+m_l$, existirá otro en un estado $-m_l$. Por tanto, los únicos electrones que contribuirán al momento dipolar magnético serán aquellos que estén en orbitales incompletos. Esto significa que, con toda certeza, los átomos de los gases nobles tendrán un momento magnético nulo porque tienen todos sus orbitales completamente llenos. Pero estos átomos no son los únicos.

Sucede que, en un gran número de casos, los cálculos teóricos del momento dipolar magnético atómico coinciden muy bien con los datos experimentales, pero, en otros casos, la discrepancia es muy notoria. Sorprendentemente, en algunos de esos casos, los resultados mejoran ostensiblemente si se asume que el número cuántico L es nulo, lo que significaría que, por alguna razón, el momento dipolar magnético se debería exclusivamente al momento magnético de espín. Se dice por ello, en esos casos, que el momento orbital está *bloqueado*[8]. (En este caso, $L = 0$ y $J = S$, por lo que el cálculo del momento dipolar magnético se reduce a distribuir los electrones de acuerdo con las reglas de Hund y a contar el número de espines desapareados, lo que coincidirá con el número de magnetones de Bohr.)

La Tabla 20.2 muestra el valor del número efectivo de magnetones de Bohr ($\mathcal{N}_p$), teóricos y experimentales, para algunos átomos e iones de los metales de transición del periodo del hierro y de la familia de los lantánidos. En todos los casos, $\mathcal{N}_p$ se ha calculado haciendo uso de la Expresión (20.4h), pero, para los iones de los metales de transición

[6] Como veremos más adelante en este capítulo, la *interacción de canje* o *intercambio* no siempre conduce al desapareamiento de los espines electrónicos. El aparemiento o desapareamiento dependerá de con qué configuración la energía debida a esta interacción se hace mínima.

[7] Observe que se menciona el término *paramagnético*. El *paramagnetismo* es solo uno de los posibles comportamientos magnéticos de los materiales, quizá el más simple, pues se refiere a la situación en la que los átomos, dotados de momento magnético permanente, no interaccionan, sin embargo, entre sí; es decir, cuando la interacción mutua con los vecinos es despreciable. Este número $\mathcal{N}_p$, así calculado, solo tendrá sentido para ese tipo de comportamiento y no para los demás.

[8] O también, *congelado*. *Quenched*, en la bibliografía inglesa.

© Ediciones Paraninfo

del periodo del hierro, J se ha calculado de dos formas: la primera, considerando el valor de L que sale de la Expresión (20.4d) y, la segunda, considerando $L = 0$ y, por tanto, $J = S$. Para los lantánidos, se respeta el valor de L resultante de la Expresión (20.4d).

Tabla 20.2. Número efectivo de magnetones de Bohr, calculados y experimentales, para algunos iones de metales de transición del periodo del hierro y para los iones trivalentes del grupo de los lantánidos. Para algunos elementos, el cálculo se ha realizado suponiendo que existe *bloqueo* (denotado por un *) o que no existe. Las configuraciones electrónicas de estos iones constituyen excepciones que no son fáciles de predecir.

Ion	Configuración	$\mathcal{N}_p$ (calc.)		$\mathcal{N}_p$ (exp.)
Metales de transición del periodo del hierro				
Ti^{3+}, V^{4+}	$3d^1$	1.55	1.73*	1.8
V^{3+}	$3d^2$	1.63	2.83*	2.8
Cr^{3+}, V^{2+}	$3d^3$	0.77	3.87*	3.8
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$3d^4$	0	4.90*	4.9
Fe^{3+}, Mn^{2+}	$3d^5$	5.92	5.92*	5.9
Fe^{2+}	$3d^6$	6.71	4.90*	5.4
Co^{2+}	$3d^7$	6.63	3.87*	4.8
Ni^{2+}	$3d^8$	5.59	2.83*	3.2
Cu^{2+}	$3d^9$	3.55	1.73*	1.9
Lantánidos				
Ce^{3+}	$4f^1\,5s^2p^6$	2.54		2.4
Pr^{3+}	$4f^2\,5s^2p^6$	3.58		3.5
Nd^{3+}	$4f^3\,5s^2p^6$	3.62		3.5
Pm^{3+}	$4f^4\,5s^2p^6$	2.68		-
Sm^{3+}	$4f^5\,5s^2p^6$	0.84		1.5
Eu^{3+}	$4f^6\,5s^2p^6$	0		3.4
Gd^{3+}	$4f^7\,5s^2p^6$	7.94		8.0
Tb^{3+}	$4f^8\,5s^2p^6$	9.72		9.5
Dy^{3+}	$4f^9\,5s^2p^6$	10.63		10.6
Ho^{3+}	$4f^{10}\,5s^2p^6$	10.60		10.4
Er^{3+}	$4f^{11}5s^2p^6$	9.59		9.5
Tm^{3+}	$4f^{12}5s^2p^6$	7.57		7.3
Yb^{3+}	$4f^{13}5s^2p^6$	4.54		4.5

Por último, digamos que, tal como sucedía con los dipolos eléctricos, la energía potencial que adquiere un dipolo en el seno de un campo magnético, ΔE, viene dada por el producto escalar $\vec{m}_J \cdot \vec{\mathcal{B}}$, que es igual a $m_J\,\mathcal{B}\cos\theta = m_{J_z}\mathcal{B}$, de ahí la importancia de la componente del momento dipolar magnético en la dirección del campo magnético, m_{J_z}.

Ejercicio resuelto 20.1

Para el ion Fe^{2+}, determine:

a) La configuración electrónica.

b) Los valores de los números cuánticos atómicos L, S y J para el estado fundamental.

c) El factor de Landé.

d) El módulo del momento dipolar magnético total y su componente a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado.

e) El módulo del momento dipolar magnético total y su componente a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado, pero suponiendo ahora que existe *bloqueo orbital*. Compare el resultado con el valor experimental que es de 5.4 μ_B.

Dato: Número atómico del hierro = 26.

20.2.3. Materiales con momento dipolar magnético

Puesto que la mayoría de los átomos tienen algún orbital incompleto, tendrán también, en consecuencia, un momento dipolar magnético asociado no nulo. Sin embargo, debe resaltarse que esto solo es cierto para los átomos libres y no para las moléculas. La razón es que la energía de canje de los electrones de átomos vecinos, contrariamente a lo que ocurre entre los electrones de un mismo átomo, es normalmente mínima cuando sus espines están apareados, situación en la que el momento dipolar total de la molécula será nulo. Así que, aunque un átomo de hidrógeno tiene un momento magnético distinto de cero, una molécula de hidrógeno no lo tiene.

Los materiales con enlace iónico también tendrán un momento magnético nulo porque los iones que los constituyen son átomos que han cedido o aceptado los electrones necesarios para que sus orbitales queden completamente llenos.

En cambio, en los sólidos con enlace covalente, los orbitales más externos solo están parcialmente llenos, por lo que cabría esperar que estos materiales tuvieran un momento magnético distinto de cero. Sin embargo, cada enlace covalente está formado por un par de electrones con espín opuesto y con un momento angular orbital cero. De este modo, resulta que los sólidos con enlace covalente tampoco tienen momento magnético.

Se llega, por tanto, a la sorprendente conclusión de que, aunque la mayor parte de los átomos tienen un momento magnético no nulo, en la mayoría de los sólidos, estos efectos se cancelan y la magnetización resultante es cero (o muy pequeña).

Solo un grupo de elementos puede formar sólidos en los que los efectos magnéticos atómicos sobrevivan e incluso puedan llegar a cobrar gran intensidad. Dichos elementos metálicos son los pertenecientes a los grupos de transición y a las familias de lantánidos y actínidos. Estos elementos ocupan las columnas centrales de la Tabla Periódica, como muestra la Figura 20.5, y tienen una estructura electrónica que es muy distinta de la característica de los metales simples (como el sodio o el aluminio).

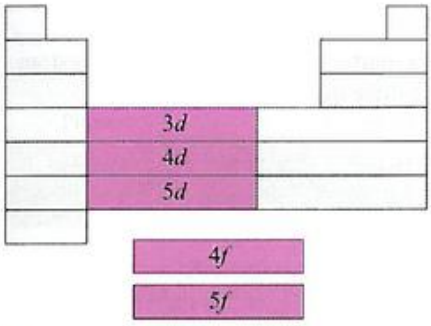


Figura 20.5. Tabla Periódica simplificada en la que se indican los elementos que tienen capas de electrones incompletas. Estos son los elementos que, potencialmente, pueden exhibir las propiedades magnéticas más intensas.

La distribución de los electrones exteriores en algunos metales de transición del periodo del hierro se ha mostrado en la Tabla 20.2; como puede verse, en los casos estudiados, siempre existe un orbital *d* incompleto, que aportará momento magnético neto. Igualmente, puede razonarse para los elementos de las series de lantánidos y actínidos para los que existen orbitales *f* incompletos. Ellos conducirán a intensificaciones magnéticas que incluso pueden llegar a ser enormes, como veremos más adelante.

Para terminar, conviene aclarar dos cuestiones relativas al comportamiento magnético de los materiales. La primera es que aun cuando los átomos o moléculas de un sólido posean un momento magnético neto, no por ello el material que constituyen exhibirá momento magnético macroscópico. Debido a la orientación al azar de los momentos magnéticos de sus moléculas o átomos, la magnetización neta puede llegar a anularse completamente, situación semejante a la encontrada en la polarización eléctrica de la materia. La segunda cuestión es que, incluso en los casos en los que la contribución de cada átomo sea nula, la aplicación de un campo magnético externo distorsionará el movimiento electrónico, de tal modo que siempre se originará una polarización magnética neta o magnetización del material (que no es permanente, en cualquier caso). Este efecto completamente universal, no obstante, será extraordinariamente débil y a veces difícil de observar (nos referimos al *diamagnetismo*).

20.3. Campo magnético en el interior de un material

El **vector magnetización**[9], $\vec{\mathcal{M}}$, de un material se define como el momento magnético total por unidad de volumen. Si $\vec{m}_i$ es el momento magnético de un átomo o molécula particular, para una muestra de volumen V que posee N átomos (o moléculas), la magnetización se calcula como:

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\vec{m}_i \qquad (20.5)$$

El momento magnético se expresa en A·m² y, por consiguiente, la magnetización se expresará en A·m²/m³ = A/m.

En general, cuando se introduce un material en el seno de un campo magnético, que en el vacío tiene un valor $\vec{\mathcal{B}}_0$, en el interior del material el campo tomará un valor diferente, dado por:

$$\vec{\mathcal{B}} = \vec{\mathcal{B}}_0 + \vec{\mathcal{B}}_M \qquad (20.6)$$

donde $\vec{\mathcal{B}}_M$ representa la contribución de la propia materia y que, como veremos más adelante, puede actuar en el sentido de *aumentar* o de *aminorar* el campo aplicado. Se produce aumento de la intensidad del campo aplicado en los materiales llamados **paramagnéticos** y **ferromagnéticos**, y debilitamiento de la intensidad del campo en el caso de los materiales **diamagnéticos**.

La Figura 20.6 muestra gráficamente la relación entre $\mathcal{B}$ y $\mathcal{B}_0$ para los diferentes tipos de materiales desde el punto de vista magnético (note que, a diferencia de los demás casos, la curva del material ferromagnético no es una línea recta).

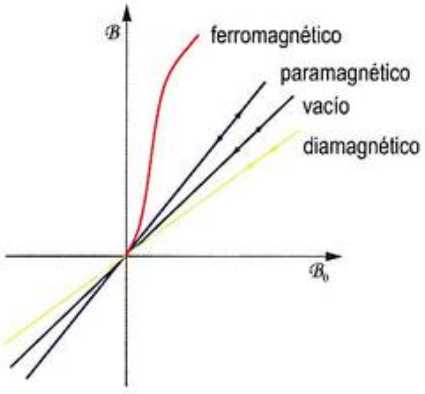


Figura 20.6. Curva $\mathcal{B}$-$\mathcal{B}_0$ para los materiales ferromagnéticos, paramagnéticos, diamagnéticos y para el vacío.

[9] También denominado *vector imanación* o *vector imantación*.

© Ediciones Paraninfo

Volviendo a la Expresión (20.6), resulta lógico pensar que la contribución de la materia ($\vec{\mathcal{B}}_M$) deba estar relacionada con la magnetización del material ($\vec{\mathcal{M}}$), pero dicha relación no es obvia y, en general, $\vec{\mathcal{B}}_M$ es difícil de calcular a no ser que la magnetización sea uniforme y la geometría tenga un alto grado de simetría[10]. Tal es el caso, por ejemplo, de un solenoide largo de sección transversal circular. En ese supuesto, puede demostrarse (Nota 20.3) que:

$$\vec{\mathcal{B}}_M = \mu_0 \vec{\mathcal{M}} \tag{20.7}$$

siendo μ_0 la *permeabilidad del vacío*, una constante universal de valor $4\pi \cdot 10^{-7} = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T·m/A. Así pues, el campo magnético en el interior del material se expresará como[11]:

$$\vec{\mathcal{B}} = \vec{\mathcal{B}}_0 + \mu_0 \vec{\mathcal{M}} \tag{20.8}$$

Tal como sucedía con los materiales dieléctricos, Expresión (19.8), algunos materiales magnéticos (los llamados lineales: paramagnéticos y diamagnéticos) verifican una relación del tipo:

$$\vec{\mathcal{B}} = \mu_r \vec{\mathcal{B}}_0 \tag{20.9}$$

donde μ_r se conoce como **permeabilidad magnética relativa** del material, que es una magnitud adimensional, homóloga a la constante dieléctrica de los dieléctricos, y que describe la respuesta de un medio a un campo magnético externo. En los materiales paramagnéticos, μ_r es mayor que la unidad, mientras que, en los diamagnéticos, es menor que la unidad.

Como otras magnitudes que ya hemos analizado (conductividad eléctrica y constante dieléctrica), la permeabilidad magnética relativa de un material expuesto a un campo magnético variable varía con la frecuencia. Para frecuencias bajas, el campo magnético en el interior de un material y el campo magnético aplicado son proporcionales entre sí, de acuerdo con la Expresión (20.9). Para frecuencias altas, sin embargo, estas magnitudes estarán desfasadas. Este desfase puede describirse por medio de una permeabilidad compleja, $\tilde{\mu}_r = \mu_r' - i\mu_r''$. Como sucedía con los dieléctricos, el ángulo de desfase viene determinado por la expresión:

$$\tan\delta = \frac{\mu_r''}{\mu_r'} \tag{20.10}$$

Desafortunadamente, no existe un único modelo, ampliamente aceptado, que describa la dependencia concreta con la frecuencia.

Por otra parte, combinando las Expresiones (20.8) y (20.9), se deduce que:

$$\vec{\mathcal{M}} = \left(\frac{\mu_r - 1}{\mu_0}\right)\vec{\mathcal{B}}_0 \tag{20.11}$$

En los materiales paramagnéticos, $\vec{\mathcal{M}}$ posee la misma dirección y sentido que $\vec{\mathcal{B}}_0$; en los materiales diamagnéticos, $\vec{\mathcal{M}}$ se opone a $\vec{\mathcal{B}}_0$. En ambos casos, por tanto, la magnetización resulta ser proporcional al campo magnético aplicado. Para los ferromagnéticos la Expresión (20.11), sencillamente, no es válida.

Para terminar, conviene hacer una reflexión acerca de las unidades en el S.I. de las magnitudes que intervienen en la Expresión (20.8). Tanto $\mathcal{B}$ como $\mathcal{B}_0$ se miden en teslas (T). La magnetización, $\mathcal{M}$, se mide en J·T^{-1}, que es equivalente a A·m^{-1}. Por otro lado, la permeabilidad del vacío, μ_0, se expresa usualmente en T·m·A^{-1}, que es equivalente a T^2·m^3·J^{-1} y a m·kg·C^{-2}. Dependiendo del contexto, interesará una u otra combinación de unidades.

20.4. Tipos de magnetismo

La permeabilidad relativa μ_r (definida como el cociente $\mathcal{B}/\mathcal{B}_0$) permite cuantificar el diferente comportamiento magnético de los materiales. Para los materiales *diamagnéticos*, μ_r es un número ligeramente inferior a la unidad y, se añade ahora, independiente de la temperatura. Para los materiales *paramagnéticos*, μ_r es un número ligeramente superior a la unidad, dependiente de la temperatura. La Tabla 20.3 recoge los valores de la cantidad $\mu_r - 1$ (la llamada **susceptibilidad magnética**, χ_m) para diversos materiales paramagnéticos y diamagnéticos (ambos lineales). Como puede verse, en los sólidos reseñados, esta magnitud es, en general, del orden de -10^{-5} para los diamagnéticos, y se mueve entre 10^{-5} y 10^{-3} para los paramagnéticos.

[10] Para facilitar estos cálculos, en los libros de Electromagnetismo, es habitual introducir, además de $\vec{\mathcal{B}}$, un campo auxiliar llamado $\vec{\mathcal{H}}$. Por razones históricas, algunos autores consideran a $\vec{\mathcal{H}}$ como el *campo magnético fundamental*, en tanto que el vector $\vec{\mathcal{B}}$ (denominado *inducción magnética*) es considerado como *auxiliar*. Otros textos, que tratan a $\vec{\mathcal{B}}$ como vector fundamental, se creen obligados a seguir llamándolo *inducción magnética* debido a que el nombre de *campo magnético* se reservó históricamente para $\vec{\mathcal{H}}$. Otros llaman a $\vec{\mathcal{H}}$ *intensidad* o *excitación magnética*. Lo de los nombres es lo de menos, pero debe quedar claro que, en la teoría actual del Electromagnetismo, el campo considerado fundamental es $\vec{\mathcal{B}}$ y no $\vec{\mathcal{H}}$. Aquí no se hará uso de $\vec{\mathcal{H}}$, como tampoco se hizo uso de $\vec{\mathcal{D}}$, el llamado *vector desplazamiento*, al tratar con los dieléctricos.

[11] Fíjese en el paralelismo existente entre esta ecuación y las siguientes con las ecuaciones equivalentes que se han presentado en el capítulo anterior referente a los dieléctricos: Expresiones (19.10) a (19.14). El paralelismo hubiese sido total si, en el capítulo de los dieléctricos, en lugar de definir la *constante dieléctrica* como la *permisividad dieléctrica relativa*, ε_r, se hubiese definido como cierta *permeabilidad eléctrica relativa*, η_r, tal que $\eta_r = 1/\varepsilon_r$, además de introducir el concepto de permeabilidad eléctrica del vacío definida como $\eta_0 = 1/\varepsilon_0$. Desafortunadamente, esto resultaría demasiado atrevido para muchos académicos.

Tabla 20.3. Susceptibilidades magnéticas ($\chi_m = \mu_r - 1$) de algunos materiales a 20 °C. Los valores negativos delatan materiales diamagnéticos y los valores positivos, materiales paramagnéticos.

Material	$\chi_m = \mu_r - 1$
Diamagnéticos	
Cinc	$-1.56 \cdot 10^{-5}$
Cloruro de sodio	$-1.41 \cdot 10^{-5}$
Cobre	$-0.96 \cdot 10^{-5}$
Estaño (gris)	$-1.93 \cdot 10^{-6}$
Mercurio	$-2.85 \cdot 10^{-5}$
Oro	$-3.44 \cdot 10^{-5}$
Óxido de aluminio	$-1.81 \cdot 10^{-5}$
Plata	$-2.38 \cdot 10^{-5}$
Plomo	$-1.58 \cdot 10^{-5}$
Silicio	$-0.41 \cdot 10^{-5}$
Paramagnéticos	
Aluminio	$2.07 \cdot 10^{-5}$
Cloruro de cromo	$1.51 \cdot 10^{-3}$
Cromo	$3.13 \cdot 10^{-4}$
Litio	$1.37 \cdot 10^{-5}$
Molibdeno	$1.19 \cdot 10^{-4}$
Sodio	$8.18 \cdot 10^{-6}$
Sulfato de manganeso	$3.70 \cdot 10^{-3}$
Titanio	$1.81 \cdot 10^{-4}$
Zirconio	$1.09 \cdot 10^{-4}$

Como veremos más adelante, el comportamiento magnético de los materiales ferromagnéticos es mucho más complicado. Para estos materiales, μ_r es positiva, muy grande y no unívoca (no solo dependiente de la temperatura, sino también del proceso de magnetización), lo que quiere decir que no puede hablarse de un único valor de μ_r. Sus valores máximos varían entre $5 \cdot 10^3$ y 10^5 ($\mu_r \gg 1$), por lo que, de las Expresiones (20.8) y (20.9), se desprende que, en general, $\mathcal{B}_0 \ll \mu_0 \mathcal{M}$ y, entonces, $\mathcal{B} \approx \mu_0 \mathcal{M}$. En el caso de los imanes permanentes, μ_r no puede definirse siquiera, ya que estos materiales exhiben magnetización incluso en ausencia de un campo aplicado.

Emparentados con el ferromagnetismo, también se encuentran otros dos fenómenos: el **antiferromagnetismo** y el **ferrimagnetismo**. Todos los materiales presentan por lo menos uno de estos tipos de magnetismo, y el comportamiento depende de la respuesta de los dipolos magnéticos atómicos a la aplicación de un campo magnético externo. Ahora van a examinarse con más detalle los diferentes tipos de magnetismo mencionados.

20.4.1. El campo local

Si quisiéramos seguir un tratamiento paralelo al seguido en el estudio de los materiales dieléctricos, ahora deberíamos presentar un modo de calcular el campo magnético local que sienten los dipolos magnéticos en el interior de un material expuesto a un campo magnético.

Tal como dijimos en el Capítulo 19, estrictamente hablando, el campo local que realmente siente un dipolo no puede ser el campo aplicado externamente $\mathcal{B}_0$. Ciertamente, se parecerá más al campo en el interior del material que hemos llamado $\mathcal{B}$, pero a este habría que sumarle los campos magnéticos de los dipolos situados en la inmediata vecindad del dipolo considerado, y restarle el campo que genera él mismo. Aunque muchos libros tratan con rigor el campo local de los dieléctricos, se sorprenderá de que esos mismos libros no aborden —ni siquiera mencionen— un tratamiento similar para el caso de los materiales magnéticos. Y, en efecto, el concepto de campo local no es necesario en algunos tipos de materiales porque, sencillamente, casi coincide con el aplicado, como ahora veremos.

La clave está en la magnitud de la interacción dipolo-dipolo, que es mucho más débil en el caso magnético que en el caso eléctrico. Simplificadamente, podemos considerar que el campo magnético generado por un dipolo (ya sea eléctrico o magnético) decrece a razón del cubo de la distancia. En un punto situado a una distancia d de un dipolo magnético de momento m, la intensidad del campo magnético por él generado valdrá $\mathcal{B}_{dip} = \mu_0 m/(4\pi d^3)$. Si en ese punto se sitúa otro dipolo idéntico al primero, la energía de interacción entre ambos se calculará como el producto $\Delta E = m \cdot \mathcal{B}_{dip} = \mu_0 m^2/(4\pi d^3)$. Suponiendo ahora que $m \approx \mu_B$ y $d \approx 0.3$ nm (el espaciado interatómico típico), entonces, $\Delta E = 3.18 \cdot 10^{-25}$ J $= 2 \cdot 10^{-6}$ eV, que es un valor significativamente menor que la energía térmica de los átomos a la temperatura ambiente (de 0.026 eV). Esto debe darnos una idea de lo extremadamente débil que es esta interacción magnética.

Si consideramos ahora un dipolo eléctrico, la interacción dipolo-dipolo resulta ser significativamente mayor. Un razonamiento similar al anterior conduce a la siguiente expresión para la energía de interacción dipolo-dipolo: $\Delta E = p^2/(4\pi\varepsilon_0 d^3)$. Tomando de nuevo valores típicos ($p \approx 2 \cdot 10^{-30}$ m·C y $d \approx 0.3$ nm), resulta un valor de $\Delta E \approx 1.33 \cdot 10^{-21}$ J $= 8 \cdot 10^{-3}$ eV $\sim 10^{-2}$ eV, que es casi del orden de la energía térmica a temperatura ambiente y unas 4 000 veces mayor que la energía de interacción magnética.

De este modo, para los materiales diamagnéticos y paramagnéticos, puede considerarse que $\mathcal{B}_{loc} \approx \mathcal{B}_0$ (téngase en cuenta, además, que, para los materiales mencionados, $\mathcal{B}_0 \approx \mathcal{B}$ puesto que $\mu_r \approx 1$, por lo que $\mathcal{B}_{loc} \approx \mathcal{B}$).

La situación es radicalmente diferente para los materiales ferromagnéticos; en este caso, como analizaremos en el Apartado 20.4.4, el campo local puede ser miles de veces

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

mayor que el campo externo aplicado. El enorme valor que puede alcanzar la magnetización de estos materiales sugiere que los momentos magnéticos interaccionan entre sí, creando algún patrón de alineamiento colectivo. Esta interacción, no obstante, no puede ser de tipo magnético, pues acabamos de analizar que la energía de interacción magnética dipolo-dipolo es demasiado débil para lograrlo (salvo a temperaturas bajísimas y campos intensos). Pero se sabe que el ferromagnetismo sobrevive en los materiales hasta temperaturas muy altas (770 °C, en el caso del hierro). Así pues, la única explicación imaginable es que debe existir una interacción adicional, de naturaleza no magnética, que lo haga posible.

Fue Pierre Weiss el primero en proponer su existencia, allá por el año 1907. Él, que desconocía su verdadera naturaleza, pero no ignoraba que no podía ser magnética, lo llamó simplemente **campo molecular** o **interno**; hoy en día, se llama *interacción de canje* o *de intercambio* y es, en esencia, la misma interacción que explica el enlace covalente, por lo que, dada la fortaleza característica de este tipo de enlaces, ha de tratarse de una interacción muy fuerte.

Actualmente, se sabe que, de acuerdo con la teoría de Heisenberg (1928), la interacción de intercambio es una consecuencia de la naturaleza cuántica del sistema, sin ninguna analogía clásica. Desde el punto de vista cuántico, los electrones son ondas, y cuando dos electrones están situados muy próximos, sus ondas se solapan e interaccionan, en particular, produciendo un alineamiento de sus momentos magnéticos de espín. Así pues, la interacción es de tipo electrostática (no magnética), pero solo posible gracias a la naturaleza cuántica de los electrones.

La hipótesis fundamental de Weiss, que sigue siendo útil hoy en día, fue suponer que este campo adicional, que se llama, en su honor, *campo molecular de Weiss*, $\vec{\mathcal{B}}_W$, es directamente proporcional a la magnetización:

$$\vec{\mathcal{B}}_W = \mu_0 \lambda \vec{\mathcal{M}} \tag{20.12}$$

siendo λ una constante adimensional independiente de la temperatura.

Podemos decir, pues, que, cuando se aplica un campo magnético $\vec{\mathcal{B}}_0$ a un material ferromagnético, se originará una magnetización, $\vec{\mathcal{M}}$, que, a su vez, engendrará el campo de Weiss, $\vec{\mathcal{B}}_W$. Así pues, el campo en el interior del material no seguirá la Expresión (20.8), sino que tendrá un término adicional:

$$\vec{\mathcal{B}}_{loc} = \vec{\mathcal{B}}_0 + \mu_0 \vec{\mathcal{M}} + \vec{\mathcal{B}}_W = \vec{\mathcal{B}}_0 + \mu_0 (1+\lambda)\vec{\mathcal{M}} \approx \mu_0 \lambda \vec{\mathcal{M}} \tag{20.13}$$

donde la última aproximación se justifica debido a que, habitualmente, $\lambda \gg 1$ y $\mu_0 \lambda \mathcal{M} \gg \mathcal{B}_0$. Para hacernos una idea, conviene decir que la intensidad del campo local en el interior de un material ferromagnético suele ser unas 10^4 veces superior que el campo interno medio, $\mathcal{B}$.

20.4.2. Diamagnetismo

El fenómeno de diamagnetismo fue descubierto por Faraday en 1846 al observar que una bolita de bismuto era repelida por un imán, contrariamente a lo que sucedía con una de hierro. Se trata de una forma muy débil de magnetismo que se revela cuando están presentes campos magnéticos muy intensos, y desaparece con ellos. Cuando se aplica un campo magnético a una muestra de cualquier material, los electrones que se mueven en sus átomos o moléculas se ven sometidos a una fuerza adicional debida al campo magnético externo, que perturba su movimiento. Esta perturbación es equivalente a una corriente adicional inducida en el átomo, tal que, por sus efectos magnéticos, se opone al campo magnético aplicado (*ley de Lenz-Faraday*). La Figura 20.7 describe, esquemáticamente, el fenómeno del diamagnetismo en un cristal.

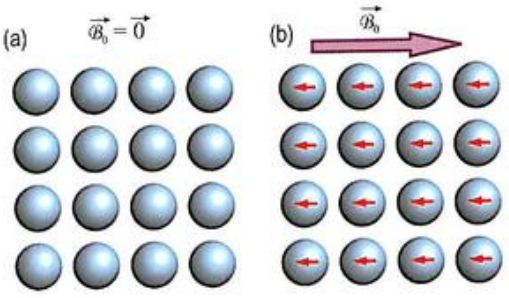


Figura 20.7. Representación esquemática bidimensional del fenómeno de *diamagnetismo*. (a) En ausencia de un campo aplicado, los átomos del material no exhiben momento dipolar. (b) Cuando se aplica un campo magnético, se induce en los átomos un momento dipolar que tiende a contrarrestar el campo externo que lo produce.

Como se demuestra en la Nota 20.4, a través de una explicación teórica muy simplificada, la contribución diamagnética a la magnetización viene dada por:

$$\mathcal{M}_D = -\frac{Ze^2R^2n}{6m_e}\mathcal{B}_0 \tag{20.14}$$

Y, de acuerdo con la Expresión 20.11, la permeabilidad relativa asociada por:

$$\mu_r = 1 - \mu_0 \frac{Ze^2R^2n}{6m_e} \tag{20.15}$$

donde Z es el número de electrones por átomo, n, el número de átomos por unidad de volumen, y R, el radio del átomo del material considerado. (Si el material estuviera constitui-

do por diferentes átomos, habría que establecer promedios de sus radios y de sus números de electrones por átomo).

El momento dipolar inducido es minúsculo, pero como el número de átomos en un sólido es enorme, la sustancia adquiere una magnetización neta que se opone al campo magnético aplicado. Como el campo en el interior del material resulta menor que el aplicado, la permeabilidad relativa $\mu_r (= \mathcal{B}/\mathcal{B}_0)$ será menor que la unidad (aunque solo ligeramente) y la susceptibilidad magnética será negativa (del orden de -10^{-5}).

Ejercicio resuelto 20.2

Mediante difracción de rayos X, se ha determinado que la distancia interatómica promedio en una muestra de carbono amorfo es de 1.4 Å. Se ha determinado, además, que la densidad es 2.20 g/cm³. Sabiendo que presenta un comportamiento puramente diamagnético, calcule el valor de la susceptibilidad magnética y compárela con el valor experimental, que ha resultado ser de $-1.7 \cdot 10^{-5}$.

Datos: $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T·m·A^{-1}, Z(C)=6, M(C)=12.01 g/mol, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg y $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

El fenómeno del diamagnetismo se produce en todos los materiales y sustancias, sin embargo, debido a su extremada debilidad, queda con frecuencia enmascarado por los efectos de otros tipos de magnetismo. Una notable excepción la constituyen los superconductores, en los cuales el efecto diamagnético es tan fuerte que el campo magnético neto dentro del material es nulo (Figura 20.8a). Esta propiedad de los superconductores, por la que resultan ser impenetrables por el campo magnético (denominada **efecto Meissner**), abre un universo de aplicaciones, como radicales ventajas en los trenes de **levitación magnética**, basados en ese efecto (Figura 20.8b).

Esta impenetrabilidad tiene, lógicamente, límites. A temperaturas inferiores a la temperatura crítica (T_c), el estado superconductor desaparece si se aplica un campo magnético

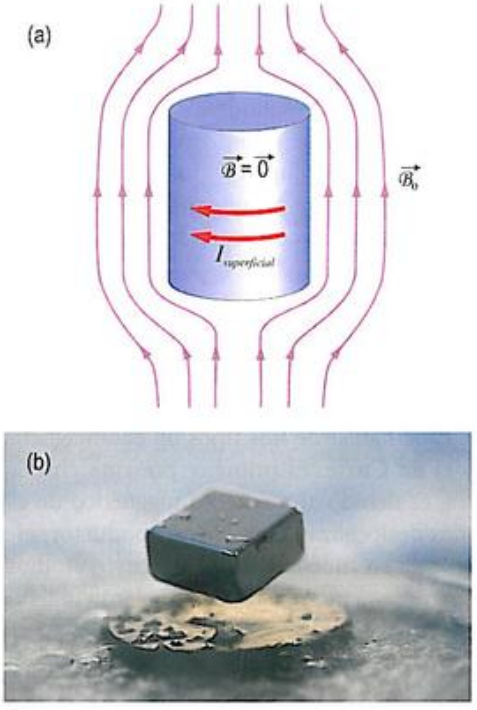


Figura 20.8. (a) Un superconductor es un material diamagnético perfecto, lo que significa que las líneas de campo magnético no pueden penetrarlo. El efecto es debido a la existencia de unas corrientes eléctricas superficiales tan intensas como sean necesarias para compensar en el interior el campo aplicado. (b) Levitación de un imán sobre un superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ enfriado a -196 °C (imagen cortesía de J. Bobroff, F. Bouquet y J. Quilliam, LPS, Orsay, Francia).

suficientemente intenso, que se denomina **campo crítico**, $\mathcal{B}_c$. Este campo crítico depende de la temperatura, disminuyendo cuando esta aumenta, de la forma siguiente:

$$\mathcal{B}_c = \mathcal{B}_{c0}\left[1-(T/T_c)\right] \qquad (20.16)$$

donde $\mathcal{B}_{c0}$ es el campo crítico a la temperatura del cero absoluto (0 K). La Figura 20.9a muestra el comportamiento del campo crítico frente a la temperatura en los materiales

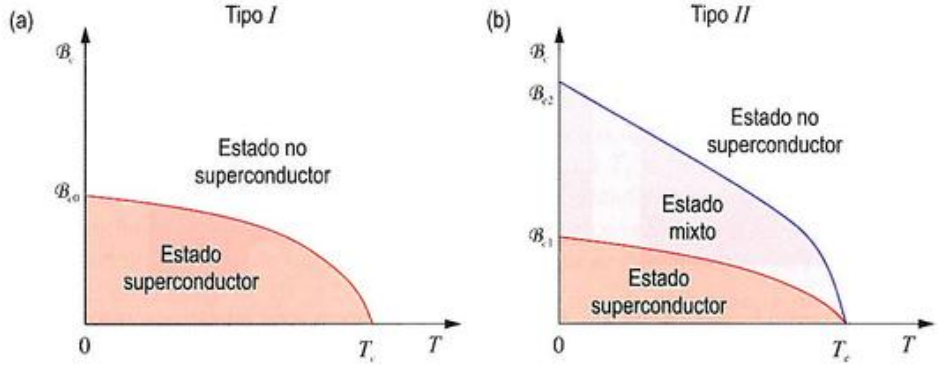


Figura 20.9. Gráfica del campo crítico frente a la temperatura. (a) Materiales superconductores de tipo I, (b) materiales superconductores de tipo II.

© Ediciones Paraninfo

denominados *superconductores tipo I*. En otros materiales, llamados *superconductores tipo II*, el campo magnético a partir de un cierto campo crítico inferior ($\mathcal{B}_{c1}$) penetra en su interior a través de filamentos cilíndricos de material en estado conductor normal (llamados *vórtices*), mientras que el resto sigue estando en estado superconductor. Esta situación se perpetúa hasta alcanzar un campo crítico superior ($\mathcal{B}_{c2}$), que puede ser millones de veces superior al campo magnético terrestre.

20.4.3. Paramagnetismo

Realmente, cabe hablar de dos tipos de paramagnetismo: el **de Pauli** y el **de Curie**. El primero, presente en materiales conductores, es debido al momento magnético de espín de los electrones deslocalizados de dicho conductor; el segundo, está presente en aquellos materiales cuyos átomos o moléculas poseen momento magnético dipolar neto.

Analizaremos cada uno de estos dos tipos, con el objeto de encontrar una expresión para la permeabilidad magnética relativa en cada caso.

Paramagnetismo de Pauli

En ausencia de un campo magnético aplicado, los espines de los electrones libres de un conductor están orientados aleatoriamente (Figura 20.10a), de modo que el momento dipolar magnético promedio es cero en cualquier dirección. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético $\mathcal{B}_0$, los espines electrónicos se alinean y tienden a situarse paralela o antiparalelamente al campo (Figura 20.10b).

Cuando el campo es nulo, las energías de los electrones no dependen de la orientación de sus espines, por tanto, ninguno se verá favorecido o discriminado en razón a su espín (Figura 20.11). Cuando se aplica un campo magnético, $\mathcal{B}_0$, de acuerdo con la Expresión 20.2), la energía de los electrones con espines paralelos al campo se verá reducida en la cantidad $m\mathcal{B}_0$, y la de los que tienen espines antiparalelos

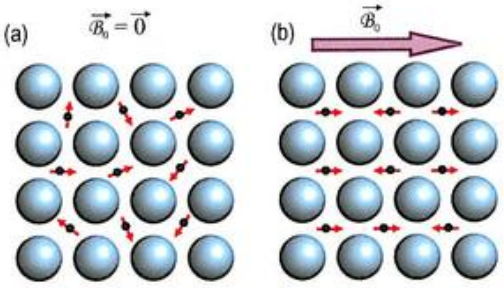


Figura 20.10. Representación esquemática bidimensional del fenómeno de paramagnetismo de Pauli. Los electrones libres de un metal poseen momento dipolar magnético debido al espín. (a) En ausencia de un campo aplicado, estos espines se orientan aleatoriamente. (b) Cuando se aplica un campo magnético $\mathcal{B}_0$, los espines se alinean en dirección paralela o antiparalela a la del campo.

se verá incrementada en la misma cantidad. Por lo tanto, resulta energéticamente favorable para los espines alinearse paralelamente al campo. Si denotamos la concentración de electrones con espines alineados y paralelos al campo como $n_\uparrow$, y la concentración de espines antiparalelos como $n_\downarrow$, entonces, podemos ver que la magnetización estará determinada por la diferencia $(n_\uparrow - n_\downarrow)$.

Se podría pensar que, en estas condiciones, todos los electrones tenderían a ocupar el nivel de energía más bajo posible, esto es, con su espín alineado con el campo. Pero para los electrones esto no es posible porque deben obedecer el principio de exclusión. Así pues, el asunto se complica y la cuestión es: ¿qué fracción de electrones tendrán espines paralelos al campo? Un razonamiento que puede encontrarse en la Nota 20.5 permite estimar el valor de $(n_\uparrow - n_\downarrow)$ y, con ello, demostrar que la permeabilidad magnética relativa de los electrones libres viene dada por:

$$\mu_r = 1 + \frac{3n\mu_B^2\mu_0}{2E_F} \qquad (20.17)$$

siendo n la concentración de electrones de valencia, E_F la energía de Fermi del material, y μ_B el magnetón de Bohr.

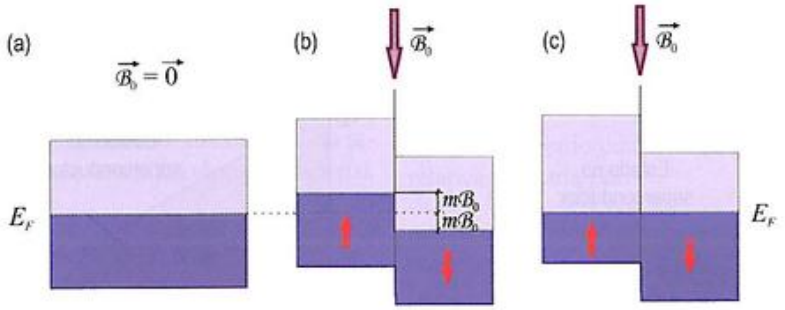


Figura 20.11. (a) En ausencia de campo magnético aplicado, los espines de los electrones libres estarán orientados aleatoriamente, sin preferencia alguna. (b) Cuando se aplica un campo magnético $\mathcal{B}_0$, los electrones con el espín alineado en la dirección y en el sentido del campo (orientación paralela) ven reducida su energía, y los alineados antiparalelamente la ven incrementada. (c) La situación de equilibrio se alcanza cuando algunos electrones con espín antiparalelo invierten su espín, lo que les permite descender a niveles de menor energía.

El valor extremadamente pequeño del parámetro μ_B^2 se traduce en que el segundo sumando tomará valores mucho menores que 1, por lo que la permeabilidad magnética relativa será solo ligeramente superior a la unidad. El paramagnetismo de Pauli es un fenómeno muy débil. Sucede, además, que como el fenómeno de diamagnetismo siempre está presente y su contribución a la permeabilidad es negativa, cancelará en parte la contribución positiva debida al paramagnetismo. De hecho, para muchos metales como el cobre, la plata, el plomo o el oro, la contribución paramagnética queda totalmente eclipsada y dichos metales exhiben un comportamiento claramente diamagnético.

Ejercicio resuelto 20.3

Sabiendo que el sodio y el oro presentan un comportamiento paramagnético de Pauli, determine sus susceptibilidades magnéticas a partir de los datos recogidos en la tabla. Con ayuda del valor de las susceptibilidades magnéticas determinado experimentalmente, determine, además, la contribución diamagnética.

Elemento	n (elect/m³)	E_F (eV)	χ_m (exp)
Na	$2.64 \cdot 10^{28}$	3.23	$8.18 \cdot 10^{-6}$
Au	$5.88 \cdot 10^{28}$	5.51	$-3.44 \cdot 10^{-5}$

Datos: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}$ J·T⁻¹ y $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T²·m³·J⁻¹.

Paramagnetismo de Curie

Este tipo de magnetismo lo exhiben aquellos materiales formados por átomos con momentos dipolares magnéticos permanentes, resultado de la cancelación incompleta de los momentos magnéticos orbitales y de espín.

Por sí solos, estos momentos no interaccionan fuertemente entre sí, por lo que, en ausencia de campo magnético aplicado, la agitación térmica los orienta al azar, de tal manera que el material no posee magnetización neta (Figura 20.12a). En presencia de un campo magnético externo, sin embargo, los dipolos magnéticos tienden a orientarse en la dirección del campo, lo que da como resultado una magnetización neta, aunque pequeña, que refuerza el campo aplicado (Figura 20.12b). La permeabilidad relativa μ_r será, pues, mayor que la unidad y la susceptibilidad magnética, aunque pequeña, será positiva. Las susceptibilidades de estos materiales típicamente toman valores en el rango de 10^{-5} a 10^{-3}.

Dado que la agitación térmica se opone al efecto alineador producido por el campo magnético aplicado (tal como ocurría en el caso de los materiales paraeléctricos), la susceptibilidad magnética de las sustancias paramagnéticas también dependerá de la temperatura. Encontrar la dependencia térmica concreta no es tan fácil como lo fue en el caso de los dieléctricos (Nota 20.6), porque aunque la situación se le parezca no es exactamente idéntica. Para empezar, los dipolos magnéticos no pueden alinearse completamente con la dirección del campo magnético aplicado, porque lo prohíbe la teoría cuántica. En su lugar, el dipolo magnético debe precesar en torno a esta dirección formando con ella un ángulo θ, que no es arbitrario, como ya se ha visto. De hecho, solo existen $(2J + 1)$ posibles orientaciones del dipolo con respecto a la dirección del campo. De acuerdo con las Expresiones (20.4b) y (20.4f), las componentes correspondientes del momento magnético en la dirección del campo, m_{J_z}, podrán tomar únicamente los siguientes valores (de ahí la naturaleza cuántica del fenómeno):

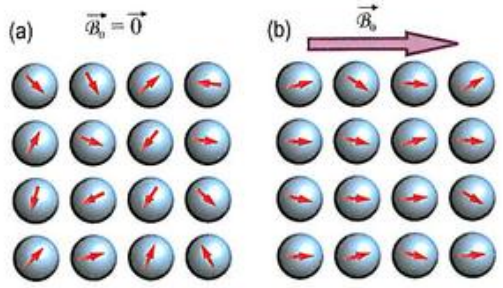


Figura 20.12. Representación esquemática bidimensional del fenómeno de paramagnetismo de Curie. (a) En ausencia de un campo, los dipolos permanentes que constituyen el material están orientados al azar de modo que su suma es nula. (b) La aplicación del campo magnético hace que los dipolos se orienten preferentemente a lo largo de la dirección del campo, con lo que el momento magnético global resulta ser distinto de cero.

$$-g\mu_B J,\ \ -g\mu_B(J-1), \ldots, +g\mu_B(J-1), +g\mu_B J \quad (20.18)$$

La orientación del momento dipolar magnético y los valores de m_{J_z} se muestran en la Figura 20.13.

Las energías de estos dipolos situados en el seno de un campo magnético $\vec{\mathcal{B}}_0$ se pueden calcular a través de la expresión $\Delta E = -\vec{m}_J \cdot \vec{\mathcal{B}}_0 = -m_{J_z}\mathcal{B}_0 = -g\mu_B M_J \mathcal{B}_0$, donde M_J puede tomar todos los valores antes señalados. A diferencia de los electrones libres, los átomos no están sometidos al principio de exclusión, de modo que a 0 K podría esperarse que todos los dipolos ocupasen el estado de menor energía. Pero a una temperatura T, la probabilidad de encontrar un dipolo atómico en un estado de energía E es proporcional a $\exp(-\Delta E/(k_B T))$, donde los valores de ΔE no pueden ser cualesquiera, sino solo los que se derivan de los distintos valores de M_J.

Consecuentemente, a muy bajas temperaturas, se puede predecir que la mayor parte de los dipolos estarán en el estado de menor energía posible, tal que $m_{J_z} = +g\mu_B J$. Esto significa que la mayoría de los dipolos habrán adoptado la

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

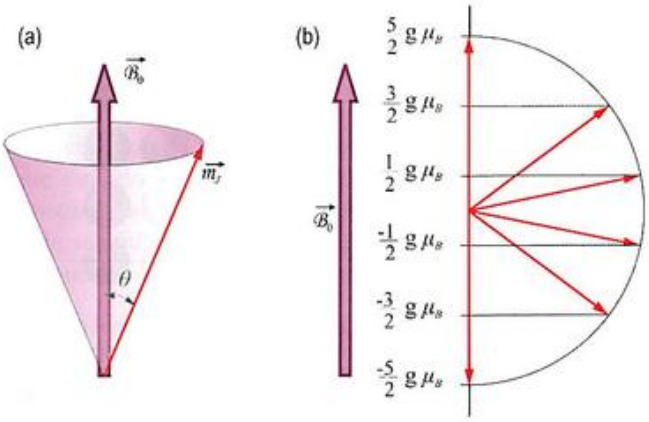


Figura 20.13. (a) Un dipolo atómico con momento dipolar magnético $\vec{m}_J$ se ve obligado a precesar alrededor de un campo magnético $\vec{\mathcal{B}}_0$ de modo que el eje del dipolo forma un ángulo θ con la dirección del campo. (b) Posibles orientaciones del momento dipolar magnético para el caso concreto en el que el número cuántico $J = 5/2$: nótese que el módulo no cambia, pero sí los valores de las proyecciones del momento magnético en la dirección del campo magnético, m_{J_z}.

orientación permitida que proporciona el valor más alto de la proyección del momento magnético sobre la dirección del campo. De este modo, cabe esperar que la susceptibilidad magnética resulte ser relativamente grande. Por el contrario, a altas temperaturas existirá un número significativo de dipolos en los estados de energía superiores, para los cuales el valor de m_{J_z} es más pequeño o incluso negativo (lo que significaría que el dipolo se alinea antiparalelamente al campo). De hecho, a temperatura ambiente los dipolos llegan a estar casi igualmente distribuidos entre las dos situaciones posibles, de manera que la susceptibilidad magnética prácticamente se anula.

Empíricamente, se constata que, para este tipo de materiales paramagnéticos, la susceptibilidad realmente es *inversamente proporcional a la temperatura*, esto es:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \tag{20.19}$$

donde C es la denominada *constante de Curie*. Esta relación es conocida como **ley de Curie**. En la Figura 20.14, se ha representado esta dependencia térmica.

Un cálculo detallado (Nota 20.6) puede demostrar que la constante C viene dada por:

$$C = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} \tag{20.20}$$

donde n es el número de iones magnéticos por unidad de volumen. Esta ecuación se puede escribir como:

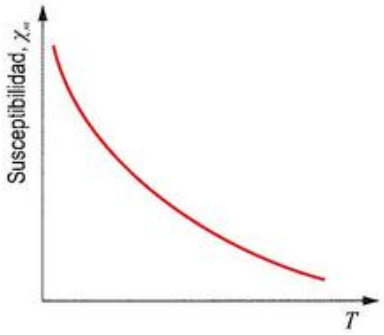


Figura 20.14. Dependencia térmica de la susceptibilidad en los materiales con paramagnetismo de Curie.

$$C = \frac{\mu_0 n \mu_B^2 \mathcal{N}_P^2}{3k_B} \tag{20.21}$$

donde $\mathcal{N}_P$ es conocido como el número efectivo de magnetones de Bohr paramagnéticos y viene dado por $\mathcal{N}_P = g\sqrt{J(J+1)}$, Expresión (20.4h).

La *ley de Curie* se cumple bien para muchos materiales paramagnéticos que contienen metales del grupo de las tierras raras, pero el acuerdo no es tan bueno para los metales del grupo de transición del hierro. Esto se debe a que la interacción entre iones es más fuerte entre estos átomos (tan fuerte que dan origen al más intenso de los magnetismos, como veremos).

Solo con campos magnéticos intensos y temperaturas muy bajas (próximas al cero absoluto), se consigue la *magnetización de saturación* ($\mathcal{M}_{PS}$), en la cual, la totalidad de los dipolos magnéticos estarán alineados con el campo y la magnetización $\mathcal{M}_P$ será máxima, tendiendo al valor $ng\mu_B J$ (Nota 20.6).

Digamos por último, que no todos los materiales que exhiben paramagnetismo obedecen la *ley de Curie*, Expresión (20.19); muchos otros se rigen por la *ley de Curie-Weiss*, que estudiaremos más adelante. A diferencia de los paramagnéticos puros, estos otros materiales experimentan un ordenamiento espontáneo por debajo de cierta temperatura (la *temperatura de Curie*) y son denominados *materiales ferromagnéticos*.

Ejercicio resuelto 20.4

En un sólido cuyos átomos no poseen momento magnético alguno, se ha dispersado una cantidad relativamente pequeña de iones Nd^{3+}, cada uno de los cuales posee 3 electrones en el orbital 4*f* que le otorgan un momento magnético permanente. Suponiendo que la concentración de estos iones es de 10^{25} iones/m³, calcule la susceptibilidad paramagnética y la permeabilidad relativa a las temperaturas de 10 K y 300 K, suponiendo que el comportamiento es paramagnético de Curie.

Datos: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}$ J·T⁻¹, $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T²·m³·J⁻¹ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹.

Ejercicio resuelto 20.5

Se ha comprobado experimentalmente que el oxígeno gaseoso exhibe paramagnetismo de Curie. Suponiendo que la molécula de oxígeno (O_2) se describe por $J = 1$ y $g = 2$ y que, termodinámicamente, puede considerarse como un gas ideal (lo que significa que 1 mol del gas ocupará 22.4 L a la temperatura de 0 °C y presión de 1 atm), calcule el valor de la susceptibilidad del oxígeno a la temperatura de 300 K.

Datos: $\mu_B = 9.274\cdot10^{-24}$ J·T^{-1}, $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}$ T·m·A^{-1}, $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ J·K^{-1} y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

20.4.4. Ferromagnetismo

Abordaremos ahora la descripción del fenómeno magnético más intenso y del que derivan el mayor número de aplicaciones tecnológicas. Es también el más complejo de los estudiados hasta el momento.

El modelo de Weiss

Los principales materiales ferromagnéticos son metales de transición —como el hierro, el cobalto y el níquel— y algunos elementos de las tierras raras, como el gadolinio. La magnetización de saturación que pueden alcanzar estos materiales es muy grande, como puede verse en la Tabla 20.4

Tabla 20.4. Parámetros característicos de una selección de materiales ferromagnéticos, medidos a 300 K: magnetización de saturación, $\mathcal{M}_{FS}$, y valor de $\mathcal{B} = \mu_0\mathcal{M}$. (Para el Gd, el valor de $\mathcal{M}_{FS}$ se ha medido a ~0 K ya que su T_c < 300 K; T_c representa la temperatura de Curie).

Material	$\mathcal{M}_{FS}$ (J·T^{-1}·m^{-3})	$\mu_0\mathcal{M}_F$ (T)	T_c (K)
Cobalto	$14.0\cdot10^5$	1.76	1 388
Gadolinio	$20.6\cdot10^5$	2.60	292
Hierro	$17.1\cdot10^5$	2.15	1 043
Níquel	$4.85\cdot10^5$	0.61	627

Como el paramagnetismo, también el ferromagnetismo requiere que los átomos tengan momentos dipolares magnéticos permanentes. Lo que distingue a los materiales ferromagnéticos de los paramagnéticos es que solo en los primeros existe una fuerte interacción entre los momentos dipolares atómicos vecinos que los mantiene alineados, incluso en ausencia de campo magnético externo (Figura 20.15). Es esta interacción la que se ha denominado *interacción de intercambio* o *de canje*.

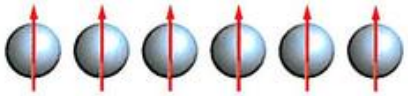


Figura 20.15. Representación esquemática del fenómeno de *ferromagnetismo*. Incluso en ausencia de campo externo, los dipolos se encuentran alineados.

Asumiendo que esta interacción se puede modelar a través del campo de Weiss, resulta sencillo encontrar una expresión para la magnetización de un material ferromagnético constituido por n iones por unidad de volumen, cada uno portando un espín $\frac{1}{2}$ (se cumple, entonces, que $J = S = \frac{1}{2}$, con lo cual $g = 2$ y, por tanto, la componente m_{Jz} de cada ion es igual a μ_B, esto es, 1 magnetón de Bohr por ion). Partiremos de una descripción similar a la de un material paramagnético, que supondremos sigue siendo válida. En ese caso, en equilibrio térmico, cuando se aplica un campo magnético $\mathcal{B}_0$, las concentraciones de iones con espín antiparalelo al campo, $n_\downarrow$, y de iones con espín paralelo al campo, $n_\uparrow$, se pueden calcular como:

$$\frac{n_\downarrow}{n} = \frac{\exp\left(\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right)}{\exp\left(\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right)+\exp\left(-\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right)} \quad (20.22a)$$

$$\frac{n_\uparrow}{n} = \frac{\exp\left(-\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right)}{\exp\left(\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right)+\exp\left(-\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right)} \quad (20.22b)$$

Por lo que la magnetización neta resultante será:

$$\mathcal{M}_F = \mu_B\left(n_\downarrow - n_\uparrow\right) = n\mu_B \tanh\left(\mu_B\mathcal{B}_0/k_BT\right) \quad (20.23)$$

Para modelar el hecho de que el material es ferromagnético y no paramagnético, siguiendo a Weiss, sustituiremos $\mathcal{B}_0$ por el campo local que verdaderamente siente cada dipolo $\mathcal{B}_{loc} \approx \mathcal{B}_W = \mu_0\lambda\mathcal{M}$, con lo cual[12]:

$$\mathcal{M}_F = n\mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B\mathcal{B}_{loc}}{k_BT}\right) = n\mu_B \tanh\left(\frac{\lambda\mu_B\mu_0\mathcal{M}}{k_BT}\right) \quad (20.24)$$

La resolución de esta ecuación nos permitirá conocer el valor que tomará la magnetización para una cierta temperatura (sea cual sea el campo aplicado). La resolución se vuelve más fácil efectuando algunos cambios. Con ayuda de las variables normalizadas $m = \mathcal{M}_F/(n\mu_B)$ y $t = k_BT/(\lambda n\mu_0\mu_B^2)$, la expresión anterior puede reescribirse como:

[12] La misma ley podría haberse obtenido a partir de la Expresión 4 de la Nota 20.6, suponiendo que $J = ½$ y $g = 2$. Para comprobarlo, es necesario saber que $\coth(2u) = \frac{1}{2}(\coth(u) + \tanh(u))$.

© Ediciones Paraninfo

$$m(t) = \tanh\left(\frac{m(t)}{t}\right) \qquad (20.25)$$

que resulta ser una ecuación trascendente que no admite, por tanto, solución exacta. Se impone, pues, resolverla numéricamente. Obviamente, independientemente del valor de t, siempre existe una solución trivial, que es $m = 0$. Sin embargo, aplicando alguna de las numerosas técnicas numéricas de resolución de ecuaciones, puede demostrarse que en el intervalo $0<t<1$ también existe otra solución, tal que $m \neq 0$; esto es, existe un t_c, entre 0 y 1, para el que $m \neq 0$. Físicamente, esto equivale a que existe una cierta temperatura (la **temperatura de Curie**, $T_C = \lambda n \mu_0 \mu_B^2 / k_B$) por debajo de la cual existe magnetización espontánea, es decir, sin necesidad de campo aplicado, que es lo que define al comportamiento ferromagnético. (Fíjese en que T_C es precisamente el factor de normalización con el que se ha normalizado T para obtener t). En la Figura 20.16, se muestra la solución numérica de la Expresión (20.25) para los distintos valores del parámetro t. Las parejas de puntos que son solución describen una curva que representa la frontera entre el comportamiento ferromagnético y el paramagnético.

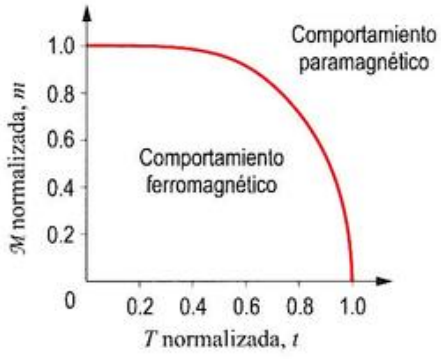


Figura 20.16. Dependencia de la magnetización normalizada, m, de un material ferromagnético respecto de la temperatura normalizada, t.

El modelo descrito ha de entenderse como una primera aproximación al complejo comportamiento de los materiales ferromagnéticos, que, en última instancia, se justifica como ya se hizo con los ferroeléctricos, por la presencia de *dominios* (estudiaremos este aspecto con detenimiento en el Apartado 20.5).

La ley de Curie-Weiss

La efectividad del acoplamiento entre los momentos magnéticos de átomos vecinos que causa el ferromagnetismo disminuye al aumentar la temperatura. Como se desprende de lo dicho en el apartado anterior, para cada material ferromagnético, existe una temperatura, la *temperatura de Curie*, T_C, por encima de la cual un material deja de ser ferromagnético y se vuelve paramagnético (se trata, pues, de una transformación de fase). Para el hierro, por ejemplo, esta temperatura es de 770 °C. Por encima de la temperatura de Curie, la susceptibilidad magnética del material varía con la temperatura de acuerdo con la denominada **ley de Curie-Weiss**:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C} \qquad T > T_C \qquad (20.26)$$

Una sencilla demostración de esta ley puede verse en la Nota 20.7 y la representación gráfica del comportamiento que describe se muestra en la Figura 20.17. Por debajo de T_C, el comportamiento de la susceptibilidad (y también el de la permeabilidad) no puede representarse genéricamente, pues depende del modo en el que el material ha conseguido su magnetización. Esta cuestión se estudiará con detalle en el Apartado 20.6.

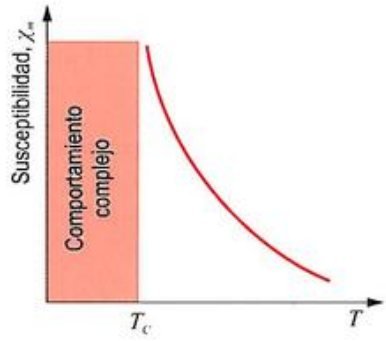


Figura 20.17. Dependencia térmica de la susceptibilidad en los materiales ferromagnéticos.

Teoría de bandas del ferromagnetismo

Queda pendiente un asunto espinoso que no es otro que el cálculo del momento dipolar magnético de los iones de un material ferromagnético. Debe quedar claro que las Expresiones (20.4) permiten calcular el momento magnético de átomos o iones aislados, que pueden pertenecer a sólidos, pero que *no interaccionan entre sí*. Debido a la interacción de canje o de intercambio, esa premisa no se cumple para los átomos de un material ferromagnético. Para estos materiales (y también para los ferrimagnéticos), se define el *número efectivo de magnetones de Bohr ferromagnéticos por ion*, $\mathcal{N}_F$, como el cociente:

$$\mathcal{N}_F = \mathcal{M}_{FS} / (n\mu_B) \qquad (20.27)$$

que no coincide, en general, con el número de magnetones de Bohr paramagnéticos, $\mathcal{N}_P$, definido en la Expresión (20.4h), ni siquiera asumiendo bloqueo del momento magnético orbital.

Ejercicio resuelto 20.6

Encuentre una expresión que relacione el campo de Weiss de un material ferromagnético magnetizado hasta la saturación, y su temperatura de Curie. Calcule el valor de dicho campo para el hierro, sabiendo que su T_C es de 770 °C y el número efectivo de magnetones de Bohr es de 1.8 por átomo.

Datos: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}\ J \cdot T^{-1}$ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$.

Ejercicio resuelto 20.7

Con los datos recogidos en la siguiente tabla, calcule el número de magnetones para cada uno de los metales incluidos en ella, a temperatura ambiente.

Metal	$\mathcal{M}_{SS}$ ($J \cdot T^{-1} \cdot m^{-3}$)	n (m^{-3})
Hierro	$1.71 \cdot 10^6$	$8.50 \cdot 10^{28}$
Cobalto	$1.4 \cdot 10^6$	$8.97 \cdot 10^{28}$
Níquel	$4.61 \cdot 10^5$	$9.14 \cdot 10^{28}$
Gadolinio	$2.06 \cdot 10^6$	$3.02 \cdot 10^{28}$

Dato: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}\ J \cdot T^{-1}$.

Estudiemos, por ejemplo, el caso del níquel. Asumiendo que el níquel está constituido por átomos neutros de Ni y suponiendo bloqueo orbital, de acuerdo con las Expresiones (20.4) el momento magnético neto debería ser de 2 magnetones de Bohr por átomo. Suponiendo al sólido metálico constituido por iones Ni^+, el resultado aumentaría a 3 magnetones de Bohr por ion. Sin embargo, el valor experimental de la magnetización de saturación a temperaturas inferiores a la T_C requeriría que el momento magnético neto fuera de solo 0.54 magnetones de Bohr por ion (vea el Ejercicio resuelto 20.7 para comprobar estas cifras).

Los resultados anteriores plantean dos cuestiones: (1) ¿por qué no coinciden los números de magnetones de Bohr calculados por ambas vías?, y la otra, más sutil, es (2) ¿cómo interpretar el hecho de que el número de magnetones de Bohr pueda ser fraccionario?, es decir, ¿cómo puede aportar un ion 0.54 electrones con espines paralelos?

En primer lugar, se responderá a la segunda de las cuestiones. La paradoja se resuelve si pensamos en términos de bandas de energía y razonamos de un modo similar a como hicimos con el paramagnetismo de Pauli, es decir, asumiendo que la magnetización del material depende de la diferencia del número de electrones con espines paralelos y antiparalelos, esto es, de $N_\uparrow - N_\downarrow$. La diferencia (notable) con el caso paramagnético es que en un material ferromagnético, por debajo de la temperatura de Curie, no es necesario aplicar campo externo alguno para que existan diferentes poblaciones de espines hacia arriba y hacia abajo, ya que el campo de Weiss está actuando. Otra importante diferencia es que, en los materiales ferromagnéticos, la proporción de electrones que invierten su espín es mucho mayor que en el caso del paramagnetismo de Pauli, porque la reducción de energía que ello proporciona es mucho mayor. Para un material ferromagnético, el desplazamiento relativo de las subbandas de espín paralelo y antiparalelo, ΔE (Figura 20.11), es una medida de la magnitud de la interacción de intercambio entre los electrones $3d$, que puede estimarse como la energía térmica a la temperatura de Curie, esto es, $\Delta E \sim k_B T_C$. Por ejemplo, para el Ni esta energía es de aproximadamente $5 \cdot 10^{-2}$ eV, mientras que la variación de energía característica del paramagnetismo de Pauli, $\Delta E \sim m\mathcal{B}_0$, incluso en el seno de un campo magnético de 1 T, es tan solo de unos $6 \cdot 10^{-5}$ eV. Ello explica por qué la magnetización resultante en un material ferromagnético es mucho más grande.

Trataremos ahora de responder a la primera cuestión que proponíamos: ¿Por qué el número de magnetones de Bohr predicho por las Expresiones (20.4) y el obtenido a partir de la magnetización de saturación no coinciden? ¿A qué es debida la discrepancia? La estructura de bandas del níquel resulta muy ilustrativa. La configuración electrónica del níquel atómico debería terminar en $3d^8 4s^2$, sin embargo, fruto de la interacción de intercambio, los espines de ciertos electrones cambian para minimizar la energía del conjunto, de modo que la configuración efectiva resulta ser $3d^{9.46} 4s^{0.54}$. La Figura 20.18a ilustra esquemáticamente la estructura de bandas de este metal a una temperatura superior a T_C, situación en la que la acción del campo de Weiss no es significativa, y en la que $\mathcal{N}_p$ se calcula según las Expresiones (20.4), pero ha de tenerse en cuenta, además, la contribución paramagnética de los electrones libres (paramagnetismo de Pauli). Note que las bandas $4s$ y $3d$ se solapan, aunque hayan sido representadas una al lado de la otra por claridad del dibujo, y advierta, además, que el nivel de Fermi atraviesa la banda $3d$. La diferente intensidad del sombreado no es caprichosa: se ha querido representar que cuanto más intenso es el color, más próximos están entre sí los niveles de energía que constituyen la banda. Así, se deduce de la figura que la distancia entre niveles es mucho menor en la banda $3d$ que en la $4s$, lo que quiere decir que la interacción entre electrones $3d$ será mucho más fuerte.

Para una temperatura inferior a la de Curie (Figura 20.18b), la banda $4s$ no sufre cambios, pero la $3d$, más afectada por la interacción de intercambio dada la menor distancia entre niveles energéticos, se desdobla en dos subbandas, cada una de ellas con electrones de espines opuestos (5 electrones/ion en cada subbanda). Para conseguir el equilibrio (la mínima energía), se producirá un trasiego de electrones entre bandas, como resultado de lo cual una subbanda $3d$ permanece completamente llena (5 electrones/

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

ion), en tanto que la otra se vacía parcialmente y se queda con un contenido de 4.46 electrones/ion. Debido al desbalance entre el número de electrones con espín alineados paralela y antiparalelamente, resulta un número efectivo no nulo de magnetones de Bohr por ion, que es $\mathcal{N}_F = 0.54\ \mu_B$.

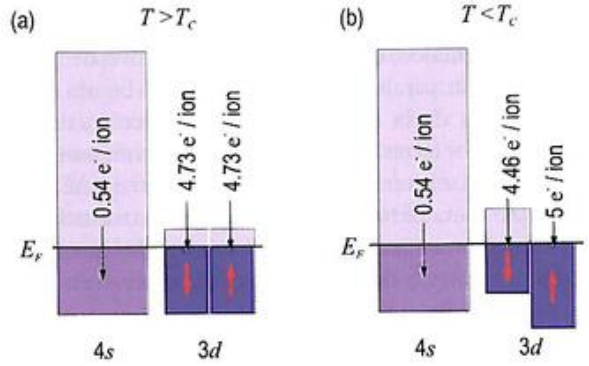


Figura 20.18. Estructura de bandas del níquel ferromagnético para una temperatura (a) superior a la T_c (estado paramagnético) y (b) inferior a la T_c (estado ferromagnético). En términos efectivos, podría decirse que, para $T > T_c$, la configuración electrónica media sería $3(d_\downarrow^{4.73}\ d_\uparrow^{4.73})\ 4s^{0.54}$, mientras que, para $T < T_c$, cambiaría a $3(d_\downarrow^{4.46} d_\uparrow^{5})\ 4s^{0.54}$.

Este modelo también explica por qué el cobre y el cinc (ambos también metales de transición) no son ferromagnéticos. Como se ve en la Figura 20.19a, en el cobre, el nivel de Fermi no cae dentro de la banda $3d$, que está completamente llena; no hay posibilidad, por tanto, de trasiego alguno de electrones, de lo que resulta que $N_\uparrow - N_\downarrow = 0$ y, por consiguiente, que no exista magnetización espontánea. En el caso del cinc (Figura 20.19b), tanto la banda $3d$ como la $4s$ están completamente llenas, por lo que no existirá ninguna contribución magnética.

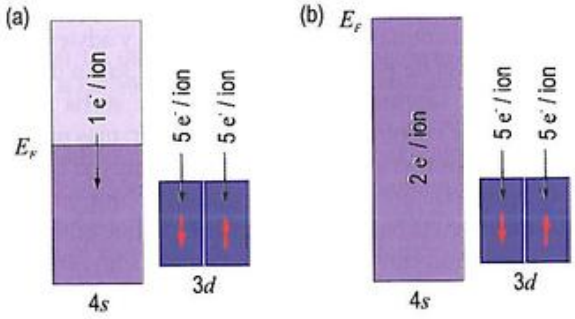


Figura 20.19. Estructura de bandas de dos metales de transición no ferromagnéticos (a cualquier temperatura): (a) del cobre, de configuración electrónica $3d^{10}4s^1$, y (b) del cinc, de configuración electrónica $3d^{10}4s^2$.

Para los metales de transición más ligeros, como el manganeso o el cromo, la interacción de intercambio no es tan fuerte, lo que se traduce en que el desplazamiento relativo de subbandas es menos pronunciado, de modo que $N_\uparrow - N_\downarrow \approx 0$, lo que imposibilita la existencia de ferromagnetismo, aunque no la presencia de un ordenamiento subyacente de los espines, que da lugar al fenómeno que se conoce con el nombre de **antiferromagnetismo**.

20.4.5. Antiferromagnetismo

A diferencia de lo que ocurre en los materiales ferromagnéticos, en algunos materiales el acoplamiento entre espines es tal que la energía del sistema es mínima cuando los espines electrónicos de los diferentes átomos están orientados en direcciones antiparalelas, lo que tiene como resultado una magnetización neta nula (Figura 20.20). El fenómeno se denomina *antiferromagnetismo*.

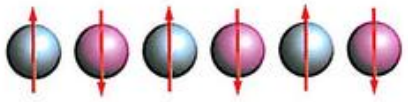


Figura 20.20. Representación esquemática del fenómeno de *antiferromagnetismo*. Incluso en ausencia de campo externo, los dipolos se encuentran alineados con orientación antiparalela.

Un ejemplo de material antiferromagnético es el óxido de manganeso (MnO). Se trata de un material cerámico iónico, constituido por cationes Mn^{2+} y aniones $O^{=}$. Los iones $O^{=}$ no poseen momento magnético neto porque los momentos orbitales y de espín se cancelan completamente. Sin embargo, los iones Mn^{2+} tienen un momento magnético neto debido predominantemente al espín. Estos iones Mn^{2+} están distribuidos en la estructura cristalina de tal manera que los momentos de iones adyacentes son antiparalelos (Figura 20.21). Obviamente, los momentos magnéticos opuestos se cancelan entre sí y, en consecuencia, el sólido no posee momento magnético macroscópico. Una situación similar sucede también en los óxidos de hierro (FeO), de cobalto (CoO) y de níquel (NiO).

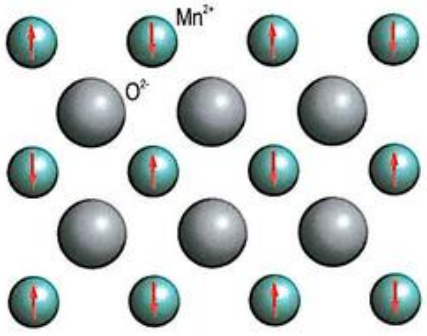


Figura 20.21. Representación esquemática bidimensional del material MnO, que es antiferromagnético.

El antiferromagnetismo también se ve afectado por la temperatura; este comportamiento desaparece al alcanzar la temperatura denominada **temperatura de Néel**, T_N, y, a temperaturas superiores a esta, el comportamiento es paramagnético y sigue la ley:

$$\chi_m = \frac{C}{T+\theta} \qquad T > T_N \qquad (20.28)$$

donde θ es conocida como *constante de Weiss*. Como se aprecia en la Figura 20.22, la susceptibilidad magnética alcanza un máximo a la temperatura T_N.

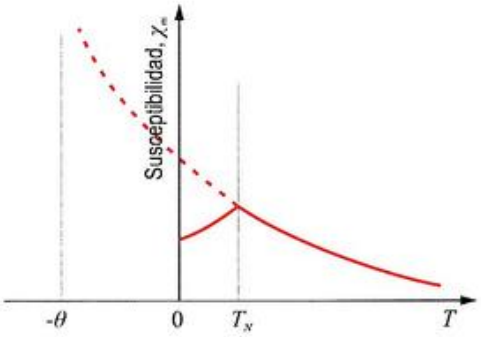


Figura 20.22. Dependencia térmica de la susceptibilidad magnética en los materiales antiferromagnéticos. La extensión del eje de temperaturas hasta $-\theta$ es una abstracción matemática que permite ilustrar que la curva de la susceptibilidad es asintótica a la vertical que pasa por dicha temperatura.

En la Tabla 20.5, pueden consultarse las temperaturas de Néel de varios materiales seleccionados.

20.4.6. Ferrimagnetismo

Otro fenómeno magnético, conocido como **ferrimagnetismo**, es parecido al antiferromagnetismo, pero los momentos magnéticos atómicos que están en un cierto sentido son diferentes en magnitud a los que están en el sentido opuesto, lo que produce una magnetización neta que, no obstante, suele ser bastante pequeña, inferior a la de los ferromagnéticos (Figura 20.23).

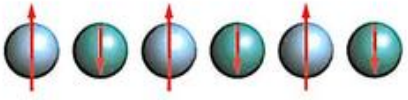


Figura 20.23. Representación esquemática del fenómeno de *ferrimagnetismo*. Incluso en ausencia de campo externo, los dipolos, no todos de igual magnitud, se encuentran alineados con orientación antiparalela.

Tabla 20.5. Temperatura de Néel de algunos materiales seleccionados.

Material	T_N (K)
Ce	12.5
CeC_2	33
CoF_3	80
CoO	291
Cr	311
CuO	230
Eu	90.5
$EuTiO_3$	5.3
FeF_2	79
FeO	198
Mn	100
MnF_2	67
MnO	122
MnTe	320
$NdCrO_3$	224
$NdFeO_3$	760
NiF_2	83
NiO	525
$ZnFe_2O_4$	9

Un ejemplo típico de material ferrimagnético lo constituye la *magnetita* (la conocida como *piedra imán*). La magnetita es químicamente óxido ferroso-férrico, Fe_3O_4. Esta fórmula puede reescribirse como $Fe^{2+}O^{2-}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_3$, en la cual se evidencia que los iones de hierro existen en los estados de valencia +2 y +3 en una proporción 1:2 (Figura 20.24). Cada uno de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} posee un momento magnético distinto, mientras que los iones O^{2-} son magnéticamente neutros. Entre los iones de Fe se producen interacciones de acoplamiento de espines que tienden a alinearlos en direcciones antiparalelas, tal como sucede en el antiferromagnetismo. Sin embargo, debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente, se origina una magnetización ferrimagnética neta.

La magnetita es, en realidad, un caso particular de un grupo más amplio de materiales ferrimagnéticos denominados *ferritas*[11] *cúbicas*, cuya fórmula química es XFe_2O_4, donde

[11] *Ferrita*, en el contexto magnético, no debe confundirse con la *ferrita* que es fase de los aceros.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

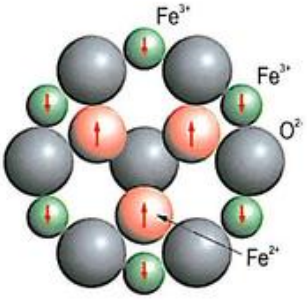


Figura 20.24. Representación esquemática bidimensional del cristal de Fe_3O_4 donde puede observarse el fenómeno del ferrimagnetismo.

X puede ser manganeso, cobalto, níquel, cobre, magnesio, cinc o cadmio (o incluso hierro, en cuyo caso se obtendría el compuesto Fe_3O_4). Otros materiales ferrimagnéticos son las conocidas *ferritas hexagonales* y los *granates*. Las ferritas hexagonales responden a la fórmula $AB_{12}O_{19}$, siendo A un metal divalente, como el bario, plomo o bien el estroncio, y B un metal trivalente, como el aluminio, cromo o hierro. Por otro lado, los llamados *granates* responden a la fórmula $M_3Fe_5O_{12}$, siendo M un ion de una tierra rara tal como el samario, europio, gadolinio o itrio. El granate de hierro e itrio ($Y_3Fe_5O_{12}$), a veces denominado *YIG*, es el material más común de este tipo.

Pero, tal como sucedía con el ferromagnetismo, a la T_C, las fuerzas de acoplamiento de espín son completamente destruidas, de manera que para temperaturas superiores a T_C, los materiales ferrimagnéticos también se convierten en paramagnéticos (Tabla 20.6).

Ejercicio resuelto 20.8

El granate de itrio y hierro es un material ferrimagnético cuya fórmula nominal es $Y_3Fe_5O_{12}$, pero que puede escribirse más detalladamente como $Y_3Fe_5^{\alpha}Fe_3^{\beta}O_{12}$, donde los superíndices α y β representan diferentes posiciones de la celdilla. Los iones presentes en la estructura son Y^{3+}, Fe^{3+} y O^{2-}. Los momentos magnéticos de espín de los iones Y^{3+} y Fe^{3+} (situados en posiciones α) están orientados paralelamente unos con otros, pero antiparalelamente con relación a los iones Fe^{3+} de las posiciones β. Calcule el número de magnetones de Bohr asociados con cada ion Y^{3+} teniendo en cuenta la siguiente información:

- **La celdilla unidad puede expresarse como $(Y_3Fe_5O_{12})_8$.**
- **La celdilla unidad es cúbica con una arista de 1.238 nm.**
- **La magnetización de saturación es de 10^4 A/m.**

Datos: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}\ J \cdot T^{-1}$ y el momento dipolar de cada ion Fe^{3+} es de 5 magnetones de Bohr.

Tabla 20.6. Parámetros relevantes, medidos a 300 K, de una selección de materiales ferrimagnéticos.

Material	$\mathcal{M}_S$ ($J \cdot T^{-1} \cdot m^{-3}$)	$\mu_0 \mathcal{M}_S$ (T)	T_C (K)
CrO_2 (Óxido de cromo)	$5.18 \cdot 10^5$	0.65	386
Fe_3O_4 (Magnetita)	$4.18 \cdot 10^5$	0.60	858
$MnFe_2O_4$	$4.10 \cdot 10^5$	0.52	573
$NiFe_2O_4$	$2.70 \cdot 10^5$	0.34	858

20.5. Estructura de dominios

Cuando el acoplamiento entre dipolos magnéticos es posible —como sucede con ferro y ferrimagnéticos—, el material está configurado internamente por pequeñas regiones tridimensionales (**dominios**) en las cuales los momentos magnéticos están todos alineados en direcciones idénticas (Figura 20.25a). Cada uno de estos dominios se encuentra magnetizado hasta la saturación y tiene, normalmente, un tamaño microscópico (entre 10^{-4} y 10^{-6} m), de modo que un grano de un material policristalino puede contener más de un dominio (Figura 20.25b).

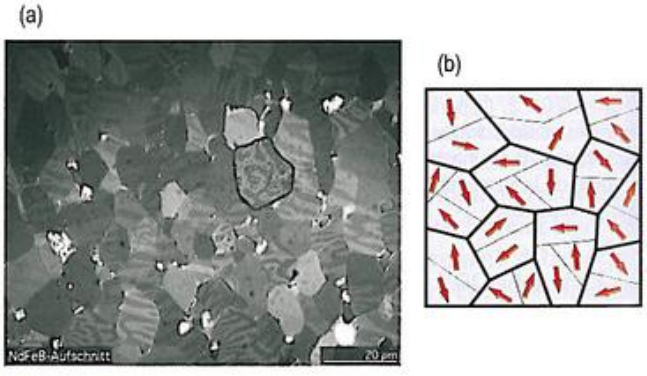


Figura 20.25. (a) Imagen que revela los dominios magnéticos en una muestra de un imán de NdFeB. El contraste entre las diferentes regiones refleja la estructura de dominios (imagen de Gorchy, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:NdFeB-Domains.jpg). (b) Estructura de dominios de un material policristalino (obsérvese como un grano puede contener varios dominios).

Por consiguiente, en una pieza macroscópica, habrá un gran número de dominios y todos pueden tener orientaciones de magnetización distintas. La magnetización $\vec{\mathcal{M}}$ de todo el sólido será igual a la suma vectorial de las magnetizaciones de todos sus dominios, con la contribución de cada dominio ponderada por su fracción de volumen. Para una muestra no magnetizada, la suma vectorial de las magnetizaciones ponderadas de los dominios es cero.

Los dominios adyacentes están separados por fronteras, llamadas *paredes de dominio*, a través de las cuales la dirección de magnetización cambia gradualmente, como se muestra en la Figura 20.26.

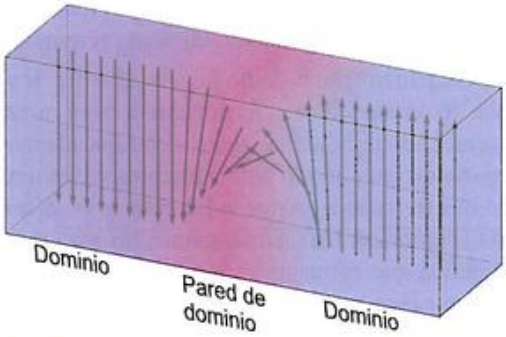


Figura 20.26. Cambio gradual de la orientación del momento dipolar magnético a través de una pared de dominio.

La explicación de la existencia de estos dominios es similar a la que ya se dio para el caso de los ferroeléctricos y puede entenderse observando la Figura 20.27.

Si todo el material estuviese magnetizado (imantado) en la misma dirección y formase un único bloque monodominio (Figura 20.27a), existiría una gran cantidad de energía magnética distribuida en el espacio que rodea el imán. Si el material se divide en dos dominios de magnetización opuesta (Figura 20.27b), esta energía se reduce considerablemente, y, aún más, si el proceso se repite nuevamente (Figura 20.27c). La existencia de nuevos dominios que reduzcan el campo que emerge por los extremos de la muestra también es factible, (Figuras 20.27d y 20.27e); para ellos, los nuevos dominios (que se denominan *de cierre*) han de tener una orientación perpendicular a la de los anteriores. El material no sigue subdividiéndose infinitamente debido a que la formación de nuevos dominios lleva pareja la creación de nuevas paredes que, como todas las interficies, precisan de energía adicional.

La organización en dominios de los materiales ferromagnéticos entraña, además, un nuevo fenómeno conocido como **magnetostricción**. Este fenómeno, descubierto a mediados del siglo XIX por Joule, consiste en la variación de las dimensiones de una muestra de cualquier material ferromagnético por la acción de un campo magnético. El efecto es reversible, de tal modo que, si la muestra se comprime o se estira, entonces, sus propiedades magnéticas cambian.

Las propiedades magnetostrictivas no son las mismas para todos los materiales ferromagnéticos. En unos casos, el efecto es muy débil y las dimensiones de la muestra varían apenas una millonésima parte. En otros casos, por el contrario, las dimensiones de la muestra pueden cambiar sensiblemente. Así mismo, algunos materiales se expanden (*magnetostricción positiva*), mientras que otros se contraen (*magnetostricción negativa*).

Como se decía, la *magnetostricción* tiene que ver con la estructura de dominios. Bajo la acción del campo magnético, se produce el crecimiento de aquellos dominios con magnetización orientada en dirección próxima a la de aquel. Cuando los dominios crecen, sus paredes se desplazan y los momentos magnéticos giran para alinearse con la dirección del campo magnético. Estos desplazamientos y reorientaciones producen cambios en las distancias interátomicas, que constituyen pequeñísimas deformaciones. La acumulación, no obstante, de una gran cantidad de estas deformaciones microscópicas dirigidas en el mismo sentido puede hacer que la muestra cambie de dimensiones, es decir, que se alargue o se acorte.

20.6. Curva de histéresis

Si representáramos en una gráfica el campo magnético interno ($\mathcal{B}$) frente al campo aplicado ($\mathcal{B}_0$) correspondiente a materiales paramagnéticos y diamagnéticos, el resultado sería el mostrado en la Figura 20.6. Por el contrario, el comportamiento de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos es mucho más complicado y consecuencia directa de la estructura interna de dominios.

Cuando un material ferromagnético o ferrimagnético se somete a un campo magnético externo, $\mathcal{B}_0$, los dominios que están orientados favorablemente con respecto a la dirección del campo crecen a expensas de los orientados menos favorablemente (Figura 20.28a). Conforme aumenta la intensidad del campo magnético, la magnetización de los dominios tiende a alinearse en la dirección del campo.

La máxima magnetización posible, o sea, la *magnetización de saturación*, $\mathcal{M}_S$[1], se alcanza cuando todos los dominios es-

[1] Dado que la estructura de dominios atañe a materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, no se distinguirá en este apartado entre $\mathcal{M}_F$ y $\mathcal{M}_f$

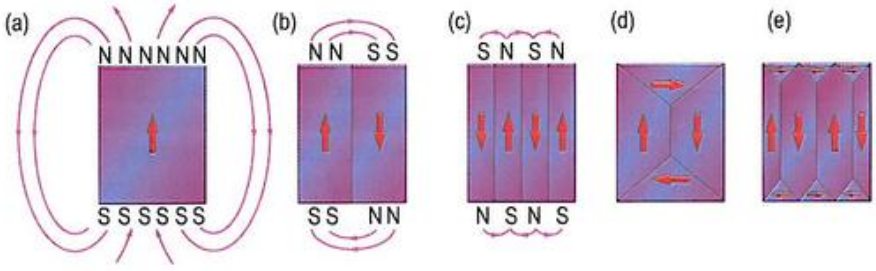


Figura 20.27. La estructura final de un material subdividido en dominios magnéticos viene determinada por la disminución de energía que se consigue con la subdivisión de dominios y el incremento que supone la creación de nuevas paredes de dominio.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

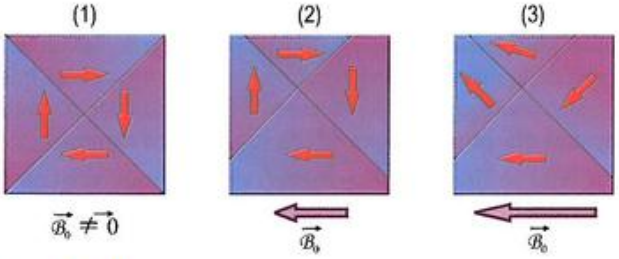


Figura 20.28. Estructura interna de dominios de un material ferro o ferrimagnético (1) en ausencia de campo magnético y en presencia de un campo magnético (2) débil y (3) intenso, donde, además del crecimiento de dominios, se produce una reorientación de los mismos.

tán alineados con el campo externo. En cualquier otra situación, la relación entre $\mathcal{B}$ y $\mathcal{B}_0$ no es constante. Si el material de partida está inicialmente desmagnetizado, a medida que $\mathcal{B}_0$ aumenta, $\mathcal{M}$ también crece, primero lentamente, y después más rápidamente, hasta que finalmente, a partir de $\mathcal{B}_{0S}$, se hace independiente de $\mathcal{B}_0$ (Figura 20.29a). Es este valor máximo de $\mathcal{M}$ el que se denomina *magnetización de saturación*, $\mathcal{M}_S$. La dependencia no lineal de $\mathcal{M}$ con $\mathcal{B}_0$ se traduce en una dependencia también no lineal de $\mathcal{B}$ con $\mathcal{B}_0$ (Figura 20.29b). Dado que $\mathcal{B} = \mathcal{B}_0 + \mu_0\mathcal{M}$, la función $\mathcal{B}$ nunca llega a ser completamente horizontal y, para $\mathcal{B}_0 > \mathcal{B}_{0S}$, se cumple que $\mathcal{B} = \mathcal{B}_0 + \mu_0\mathcal{M}_S$ ($\mathcal{B}$ depende entonces linealmente de $\mathcal{B}_0$), aunque, en la práctica, como $\mathcal{B}_0 \ll \mu_0\mathcal{M}_S$, puede que el incremento apenas se note. La permeabilidad magnética relativa,

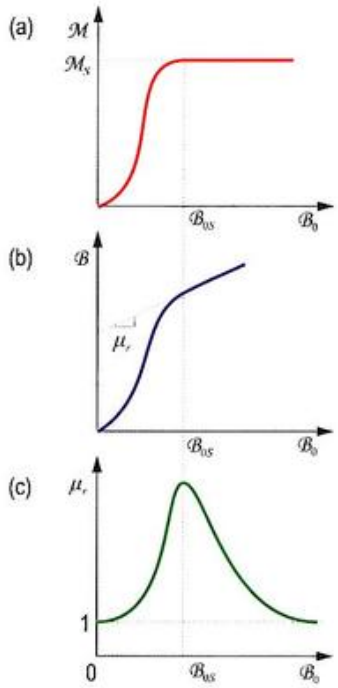


Figura 20.29. Variación con el campo magnético aplicado, $\mathcal{B}_0$, de (a) la magnetización, (b) el campo magnético interno y (c) la permeabilidad magnética relativa.

$\mu_r = \mathcal{B}_i/\mathcal{B}_0 = 1 + \mu_0\mathcal{M}_i/\mathcal{B}_0$, alcanza un máximo cuando $\mathcal{M} = \mathcal{M}_S$, y se aproxima a la unidad cuando $\mathcal{B}_0 \gg \mathcal{B}_{0S}$ (Figura 20.29c).

Independientemente de la no linealidad entre $\mathcal{M}$ y $\mathcal{B}_0$, los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos se caracterizan por presentar *histéresis*, lo que quiere decir que el material no se comporta de igual modo ante aumentos y disminuciones de $\mathcal{B}_0$, lo que se traduce en que la función $\mathcal{M}$ vs. $\mathcal{B}_0$ será multivaluada (Figura 20.30a). Supongamos un material ferro o ferrimagnético que es magnetizado (*primera magnetización*) hasta alcanzar la saturación (punto S en la Figura 20.30a) al someterlo a un campo $\mathcal{B}_0$ creciente. Si, partiendo del punto S, se disminuye el campo $\mathcal{B}_0$, la curva $\mathcal{M}(\mathcal{B}_0)$ no recorre el camino original, sino que sigue una derrota más lenta. Cuando el campo $\mathcal{B}_0$ es nulo (punto R de la curva), existe una *magnetización residual* o *remanente*, $\mathcal{M}_R$, esto es, el material permanece magnetizado en ausencia de campo externo. Para anular esta magnetización (punto C), debe aplicarse un campo de magnitud igual a $-\mathcal{B}_{0C}$, en la dirección opuesta a la del campo original que magnetizó al material. Este campo se denomina *campo coercitivo* y es una medida de la resistencia del material a ser desmagnetizado (dicho de otro modo, de la resistencia al movimiento de las paredes de dominios). Es obvio que, para obtener un buen imán, son deseables altos valores de $\mathcal{M}_R$ y de $\mathcal{B}_{0C}$. Si el campo $\mathcal{B}_0$ cambia de sentido y aumenta de magnitud hasta que la magnetización alcanza el valor $-\mathcal{M}_S$ (*magnetización de saturación inversa*), la muestra se convierte en un imán con polaridad opuesta. Partiendo de $-\mathcal{M}_S$, al incrementar $\mathcal{B}_0$, la curva sigue un camino que no coincide ni con el de llegada, ni con el de primera magnetización, hasta que llega a $\mathcal{M}_S$.

Aunque hemos adoptado aquí una representación $\mathcal{M}$ vs. $\mathcal{B}_0$, por ser similar a la que empleamos en el caso de los dieléctricos, también es habitual representar $\mathcal{B}$ vs. $\mathcal{B}_0$[13], tal como se muestra en la Figura 20.30b. En la Nota 20.8, se describen los métodos empleados para el trazado de las curvas de magnetización.

Las curvas de la Figura 20.30 representan ciclos de histéresis que alcanzan la saturación. Sin embargo, no es necesario aumentar el campo $\mathcal{B}_0$ hasta llegar a la saturación antes de invertir su dirección; en la Figura 20.31a, el ciclo AB es una curva de histéresis correspondiente a valores inferiores a la saturación. Además, es posible invertir la dirección del campo en cualquier punto a lo largo de la curva y generar otros ciclos de histéresis, tal como el ciclo CD, en el que el campo $\mathcal{B}_0$ se invierte hasta tomar el valor cero. Un método muy efectivo para desmagnetizar un imán ferromagnético o ferrimagnético consiste en hacer que este experimente sucesivos ciclos bajo un campo alterno $\mathcal{B}_0$ que disminuye de magnitud gradualmente (Figura 20.31b).

[13] En muchos libros, $\mathcal{B}$ frente a $\mathcal{H}$. Recuérdese que, según nuestro convenio, $\mathcal{B}_0 = \mu_0\mathcal{H}$.

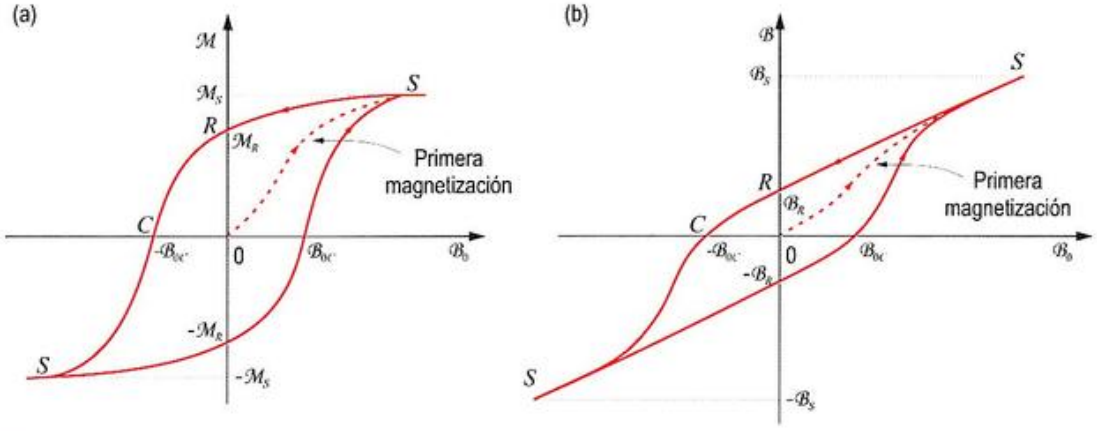


Figura 20.30. Ciclo de histéresis de un material ferromagnético (o ferrimagnético). La curva discontinua representa la curva descrita la primera vez que se inicia el ciclo. (a) Representación $\mathcal{M}$ vs $\mathcal{B}_0$. (b) Representación $\mathcal{B}$ vs $\mathcal{B}_0$.

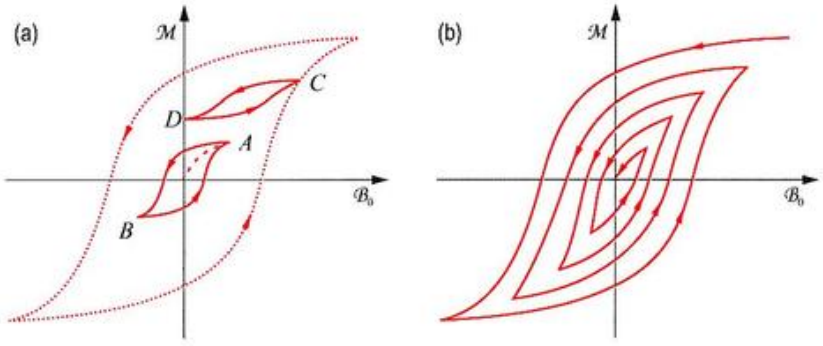


Figura 20.31. (a) Diferentes ciclos de histéresis para un mismo material. La curva de histéresis no es única. (b) Desmagnetización de un material por sucesivos ciclos de histéresis de intensidad menguante.

La Figura 20.32 correlaciona la evolución de la curva de histéresis y de la estructura interna de dominios.

Del análisis de las curvas de magnetización de diferentes monocristales ferromagnéticos se desprende que en ellos existen direcciones privilegiadas (de *fácil magnetización*) y direcciones no privilegiadas (de *difícil magnetización*). Así, por ejemplo, la dirección [100] en los cristales cúbicos de hierro constituye una dirección de magnetización fácil, y la [111],

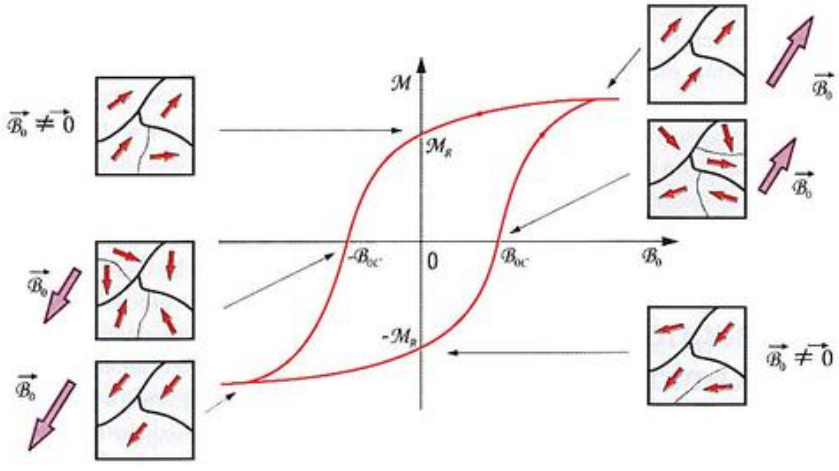


Figura 20.32. Evolución de la estructura interna de dominios de un material ferromagnético (o ferrimagnético) en función del punto de la curva de histéresis.

© Ediciones Paraninfo

una dirección de magnetización difícil (Figura 20.33). Esta anisotropía magnética es inevitable, ya que es consecuencia directa del ordenamiento cristalino subyacente.

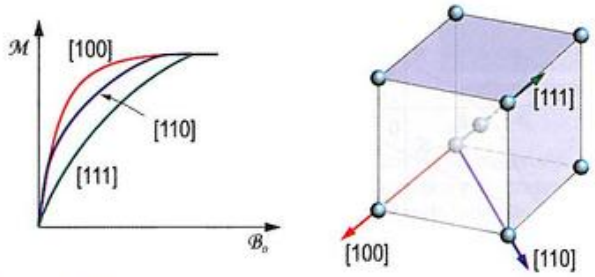


Figura 20.33. Forma aproximada de las curvas de magnetización de un monocristal de hierro según diferentes direcciones.

Por último, solo queda decir que, como consecuencia del fenómeno de magnetostricción anteriormente reseñado, las variaciones del campo magnético se traducen en variaciones de las dimensiones de la muestra. Si el campo magnético es débil, la magnetostricción es insignificante, pero si el campo magnético es suficientemente intenso como para que se alcance la saturación de la muestra, la magnetostricción también llega a la saturación. Esto hace pensar que el valor absoluto de la magnetostricción no depende directamente del campo magnético aplicado, sino, más bien, de la magnetización. Y, como esta exhibe histéresis, también estará presente este efecto en la magnetostricción. Así pues, eliminado el campo, debido a la magnetización remanente, también se observará una magnetostricción remanente.

La experiencia demuestra, además, que la magnetostricción no depende del signo de la magnetización. Esto queda corroborado por la dependencia empírica encontrada, según la cual la magnetostricción depende cuadráticamente con la magnetización.

El fenómeno de la magnetostricción podría resultar muy útil en aplicaciones acústicas como método para generar vibraciones ultrasónicas, aunque en este nicho de aplicaciones, los cristales piezoeléctricos brindan mejores prestaciones y más facilidades técnicas. No obstante, se emplean en ciertas aplicaciones de la industria aeroespacial, como en la activación de superficies sustentadoras de las alas de aviones, en el control de vibraciones en palas de helicópteros o en el amortiguamiento de vibraciones de estructuras espaciales.

20.7. Materiales magnéticos de interés tecnológico

Desde el punto de vista tecnológico, tanto los materiales *diamagnéticos* como los *paramagnéticos* son habitualmente considerados como *materiales no magnéticos*, debido a que solo presentan magnetización en presencia de un campo externo. Además, el campo magnético en el interior de estos materiales es casi igual al que se mediría en el vacío, por lo que sus potencialidades tecnológicas no son demasiado evidentes.

Para los materiales denominados *magnéticos* (ferromagnéticos y ferrimagnéticos), el ciclo de histéresis y sus magnitudes asociadas $\mathcal{B}_R$ (o $\mathcal{M}_R$) y $\mathcal{B}_{0C}$ constituyen las características fundamentales. El área dentro de un ciclo de magnetización-desmagnetización representa la pérdida de energía magnética por ciclo y por unidad de volumen. Esta energía magnética se disipa en forma de calor, aumentando la temperatura de la muestra. Por esta razón, la forma y el tamaño de la curva de histéresis se utiliza a menudo como vía de clasificación. Si el campo coercitivo $\mathcal{B}_{0C}$ es pequeño y la magnetización remanente $\mathcal{M}_R$ elevada, el ciclo será estrecho y se dirá que se trata de un **material magnético blando**. En cambio, si el campo coercitivo es grande y la magnetización remanente también, entonces, el ciclo de histéresis será ancho y se dirá que se trata de un **material magnético duro** (Figura 20.34).

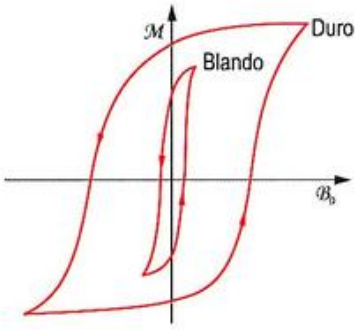


Figura 20.34. Curvas de histéresis características de los materiales magnéticamente *blandos* y *duros*. La dureza de un material magnético está relacionada con la mayor o menor área encerrada por la curva de histéresis.

En aplicaciones electrotécnicas que utilicen corriente alterna (como alternadores, transformadores, etc.), son imprescindibles materiales magnéticos blandos para que las pérdidas de energía sean pequeñas. Para un buen imán permanente, sin embargo, se requiere un material magnético duro para que sea difícil desmagnetizarlo.

A menudo, se cuantifica la dureza magnética de un material mediante el *valor máximo* de la cantidad $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)$ en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis, que tiene dimensiones de energía por unidad de volumen (J/m^3), y que viene a ser aproximadamente igual al doble de la energía requerida para desmagnetizar la unidad de volumen de material (el área bajo la curva en el segundo cuadrante). Por tanto, cuanto mayor sea esta cantidad (denominada frecuentemente *producto-energía, PE*), más duro será el material desde el punto de vista magnético. La Figura 20.35 muestra gráficamente el procedimiento de determinación del producto-energía.

Ejercicio resuelto 20.9

Considere una curva de histéresis, en representación $\mathcal{M}$-$\mathcal{B}_0$ de un material ferromagnético

a) Demuestre que el producto-energía $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)$ tiene dimensiones de energía por unidad de volumen.

b) Encuentre expresiones para el producto-energía máximo $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)_{máx}$ aproximando la curva del segundo cuadrante por una forma rectangular (cota superior) y por una línea recta (cota inferior).

c) Utilice las expresiones antes calculadas y los valores de $\mathcal{B}_{0C}$ y $\mathcal{M}_R$ de la tabla siguiente para establecer los límites superior e inferior del producto-energía de los materiales incluidos en la tabla.

Material	$\mathcal{B}_{0C}$ (T)	$\mathcal{M}_R$ (J·T^{-1}·m^{-3})	PE_{exp} (kJ·m^{-3})
Alnico V	0.07	$1.03\cdot10^6$	55
Co_5Sm	1.0	$0.64\cdot10^6$	160
$Nd_2Fe_{14}B$	1.2	$0.95\cdot10^6$	300

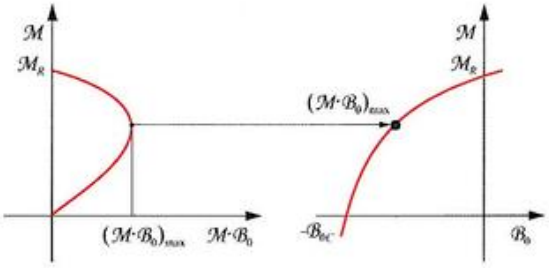


Figura 20.35. Segundo cuadrante de un ciclo de histéresis donde se representa $\mathcal{M}$ frente a $\mathcal{B}_0$. Se indica el punto de la curva para el que el valor del producto $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)$ es máximo, calculado a partir de la representación de $\mathcal{M}$ frente a $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)$.

20.7.1. Materiales magnéticamente blandos

Además de las pérdidas de energía por histéresis, los materiales magnéticos sometidos a campos magnéticos variables (como los empleados en núcleos magnéticos de transformadores, de bobinas y de motores eléctricos) presentan otro tipo de pérdidas de energía asociadas a las corrientes eléctricas inducidas por las variaciones de flujo magnético que sufren. Estas corrientes parásitas se denominan habitualmente **corrientes de Foucault** o **turbillonarias**.

Las pérdidas de energía que originan estas corrientes se deben al efecto Joule, y no solo hacen disminuir la eficiencia de los dispositivos, sino que acortan su vida útil. Puede demostrarse que la potencia perdida a causa de las corrientes de Foucault es directamente proporcional al cuadrado de la frecuencia del campo magnético variable que actúa, y que es menor cuanto mayor es la resistividad del propio material magnético. Aumentar la resistividad sin sacrificar en exceso la permeabilidad magnética es algo que no siempre puede lograrse. En el caso de los núcleos magnéticos, se prefiere emplear una aleación hierro-silicio en lugar de hierro puro. Esta preferencia responde al hecho de que las soluciones sólidas (como el hierro con silicio) tienen, como sabemos, una mayor resistividad eléctrica que el metal puro. Sin embargo, esta estrategia no es eficaz para aplicaciones de alta frecuencia (~1 GHz), en las que las pérdidas se vuelven muy intensas. Se emplean en estos casos materiales altamente aislantes llamados *ferritas* (ya mencionadas en el Apartado 20.4.6). Tienen una resistividad mucho más elevada que los materiales metálicos (entre 1 y $10^5\ \Omega\cdot$m), lo que los hace prácticamente invulnerables a las pérdidas de Foucault. Sin embargo, su aplicabilidad está limitada debido a que tienen baja permeabilidad.

Además de las eventuales mejoras introducidas por el material, la opción habitualmente empleada consiste en fabricar las piezas para núcleos magnéticos a partir de delgadas láminas apiladas, pero separadas entre sí mediante un barniz aislante, o simplemente oxidadas, de tal modo que queden aisladas eléctricamente (Figura 20.36). Los electrones no pueden atravesar la capa aislante entre las distintas láminas y, por lo tanto, su circulación se ve restringida. Además, en un proceso análogo al efecto Hall, se acumulan cargas en las caras de las láminas, que generan campos eléctricos que se oponen a la formación de corrientes de Foucault. Los núcleos laminados están omnipresentes en todo tipo de maquinaria electromagnética.

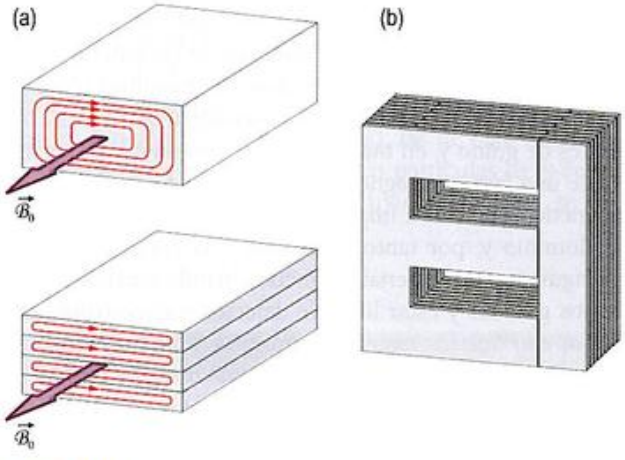


Figura 20.36. (a) La laminación de conductores paralela a las líneas de campo reduce las corrientes de Foucault. (b) La laminación de núcleos magnéticos de los transformadores mejora notablemente la eficiencia, reduciendo al mínimo las corrientes de Foucault.

De todo lo dicho, se comprende bien por qué los vidrios metálicos, que poseen una gran permeabilidad magnética y

© Ediciones Paraninfo

Tabla 20.7. Principales características de algunos materiales magnéticos blandos con composiciones expresadas en porcentajes en masa. Se incluyen las permeabilidades iniciales y finales, $\mu_r^{(i)}$ y $\mu_r^{(f)}$ (pendientes de la línea de primera magnetización en el origen y en el punto de saturación, respectivamente).

Material	T_c (K)	$\mathcal{B}_R$ (T)	$\mathcal{B}_{0c}$ (T)	$\mu_r^{(i)}$	$\mu_r^{(f)}$	ρ (μΩ·m)	Pérdidas de histéresis/ciclo (J·m^{-3})
Hierro	1043	2.2	$5\cdot10^{-6}$	$2.5\cdot10^{4}$	$3.5\cdot10^{5}$	0.1	15
Cobalto	1394	0.49	$8.8\cdot10^{-4}$	68	245	0.0624	690
Níquel	627	0.3	$2.1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{2}$	$1.2\cdot10^{3}$	$3.8\cdot10^{1}$	684
Acero dulce (99.4Fe-0.1C-0.1Si-0.4Mn)	1000	2.1	$1.8\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{2}$	$3.8\cdot10^{3}$	0.1	500
Hierro con silicio (97Fe-3Si)	1015	2.0	$1.5\cdot10^{-5}$	$1.5\cdot10^{1}$	$1.8\cdot10^{4}$	0.5	35
Permalloy 78 (78Ni-22Fe)	800	1.1	$5\cdot10^{-6}$	$4\cdot10^{3}$	10^{5}	0.2	50
Supermalloy (79Ni-16Fe-5Mo)	673	0.8	$2\cdot10^{-7}$	10^{5}	10^{6}	0.6	2
Ferroxcube 3 (ferrita de Zn y Mn)	570	0.25	10^{-6}	$3.5\cdot10^{2}$	$1.5\cdot10^{3}$	10^{6}	13
2V Permendur (49Fe-49Co-2V)	1253	1.6	$2.0\cdot10^{-4}$	$8\cdot10^{2}$	$7\cdot10^{3}$	0.4	600

una resistividad eléctrica un orden de magnitud superior a la del mismo material cristalizado, constituyen una excepcional solución al campo de los núcleos de transformadores.

Pero ¿y las bondades puramente magnéticas de un material magnético blando? ¿Pueden mejorarse? La respuesta es sí. La magnetización de saturación está determinada únicamente por la composición del material. Por ejemplo, en las ferritas cúbicas $FeO\text{-}Fe_2O_3$, la presencia de iones metálicos divalentes, tales como Ni^{2+} en lugar de Fe^{2+}, cambiará la magnetización de saturación. Sin embargo, la susceptibilidad y la coercitividad, de las que depende la forma de la curva de histéresis, son sensibles a variables microestructurales más que a la composición. Por ejemplo, un valor bajo de coercitividad significa facilidad para el movimiento de las paredes de los dominios en respuesta a los cambios en magnitud y/o dirección del campo. Los defectos microestructurales, tales como límites de grano y, en mayor escala, la presencia de partículas de una fase no magnética o bien de poros en el material magnético, tienden a impedir el movimiento de las paredes de dominio y, por tanto, a aumentar la coercitividad. Por consiguiente, un material magnético blando ideal debe tener granos grandes y estar libre de defectos microestructurales. Es por ello que los materiales amorfos resultan interesantes para aplicaciones magnéticas; dado que no tienen límites de grano que restrinjan el desplazamiento de las paredes de los dominios y gozan, además, de una mayor isotropía que la de los materiales cristalinos. Los materiales amorfos suelen tener ciclos de histéresis estrechos y un producto-energía bajo, por lo que constituyen excelentes materiales magnéticamente blandos. Además, los metales amorfos tienen a su favor una elevada resistividad eléctrica, lo que minimiza las pérdidas por corrientes parásitas. Los principales metales amorfos que se investigan son aleaciones metálicas de base hierro, níquel o cobalto, aleados con aproximadamente un 20 % en masa de carbono, boro, fósforo o silicio.

Pero los metales amorfos no son, hoy día, una solución rentable (el principal inconveniente reside en la dificultad de fabricar bloques de material y no solo cintas de espesor micrométrico). En espera de que esto se solvente, actualmente las características de histéresis de los materiales magnéticos policristalinos blandos se mejoran mediante un tratamiento térmico apropiado en presencia de un campo magnético. Utilizando esta técnica, pueden conseguirse granos orientados en la dirección adecuada para que la permeabilidad sea máxima. También la deformación mecánica (que imprime una textura interna característica) se utiliza habitualmente para modificar las propiedades magnéticas.

La Tabla 20.7 muestra algunos materiales magnéticos relevantes (como puede comprobarse, todos ellos son de naturaleza cerámica o metálica).

20.7.2. Materiales magnéticamente duros

Dado que los materiales magnéticos duros tienen una gran resistencia a la desmagnetización (elevado producto-energía), se utilizan como imanes permanentes. La mayoría de los imanes permanentes son de naturaleza ferromagnética, aunque también los hay de naturaleza ferrimagnética.

El control de la microestructura interna del material es la clave para controlar sus propiedades magnéticas. El movimiento de las paredes de los dominios se ve impedido si se encuentran presentes pequeños precipitados, razón por la cual los aceros aleados con wolframio y cromo fueron muy utilizados en el pasado. Estos dos elementos, con el trata-

miento térmico adecuado, se combinan con el carbono del acero para formar carburos de wolframio y de cromo, los cuales son muy efectivos para obstruir el movimiento de las paredes de los dominios. Algunos de los materiales magnéticos duros desarrollados recientemente contienen diversos elementos de aleación, entre los cuales cabe citar el hierro, el cobalto, el níquel, el aluminio y el cobre. Un tratamiento térmico apropiado forma partículas pequeñas de hierro-cobalto fuertemente magnéticas, de un solo dominio, dentro de una matriz no magnética. A este tipo pertenecen los denominados *alnico* (un acrónimo de sus principales elementos de aleación: Al, Ni y Co), que tienen, como puntos fuertes, su elevada remanencia y su excelente comportamiento a elevadas temperaturas (el mejor del mercado), pero, como punto débil, el que su coercitividad es bastante baja.

Actualmente proliferan los *imanes de samario-cobalto*. La inclusión de elementos de la familia de las tierras raras mejora considerablemente el producto-energía, lo que permite reducir considerablemente sus dimensiones. Además, tienen un buen comportamiento a temperaturas elevadas. Junto a estos, cada vez se emplean más los denominados *imanes de neodimio*, poseedores de las mejores características magnéticas existentes en la actualidad. Su comportamiento en función de la temperatura supera a los de samario-cobalto y pueden ser utilizados en entornos de hasta 150 °C.

En el caso de los imanes ferrimagnéticos, los más utilizados como imanes son las ferritas hexagonales, que tienen una buena resistencia a la desmagnetización, además de la mejor relación calidad/precio.

Los principales materiales magnéticos duros que se han mencionado son de naturaleza metálica o cerámica. Hoy en día, no obstante, ya se han conseguido materiales magnéticos construidos a base de *moléculas magnéticas*. El primer imán molecular del que se dispuso fue el basado en la molécula:

$$\left[Fe\left(C_5(CH_3)_5\right)_2\right]^{+}\left[(NC)_2C=C(CN)_2\right]^{-}$$

Este material molecular resulta ser ferromagnético por debajo de 4.8 K. Los estudios sobre este tipo de moléculas han concluido que el acoplamiento de los espines no es suficiente para originar el ferromagnetismo y que son necesarias, además, interacciones intermoleculares. Dependiendo de la interacción de espín, los imanes moleculares pueden ser tanto ferromagnéticos como antiferromagnéticos.

La Tabla 20.8 presenta algunas de las propiedades importantes de varios materiales magnéticos duros.

Una de las aplicaciones más reconocibles de los materiales magnéticamente duros es su empleo como medio para grabar información. El motivo de que se requiera un carácter duro, o al menos semiduro, es para preservar la información en ellos almacenada. Como se describe más ampliamente en la Nota 20.9, la grabación en estos materiales se basa en generar una magnetización de cierta orientación, que representa un «0» o un «1». El elevado campo coercitivo de estos materiales evita que cualquier campo magnético externo de mínima intensidad pueda alterar la información en ellos guardada. A primera vista, puede pensarse que este sistema de grabación es anticuado por asociarse con las antiguas cintas de casetes para grabar sonido o a las no menos obsoletas cintas de vídeo, o a los disquetes de ordenador. El error de apreciación es mayúsculo: no solo dichos soportes se siguen usando a nivel profesional por su mejor preservación de la información (las grabaciones ópticas como las de los DVD se deterioran con el tiempo), también se emplean masivamente en las bandas magnéticas de las tarjetas de crédito, los billetes de transportes, los discos duros, el volcado de datos de seguridad, etc.

En cuanto a los materiales empleados, son muy variados. En los sistemas tipo cinta, básicamente, están formados por una lámina delgada de poliéster, escogido por su buena resistencia mecánica, sobre la cual se depositan partículas de material ferromagnético. Las partículas más comúnmente empleadas son γ-Fe_2O_3, CrO_2, Co-FeO y Fe. Por el contrario, las bandas magnéticas suelen ser fundamentalmente de dos tipos, en función de su coercitividad: las de baja coercitividad (tienen color marrón) contienen partículas de γ-Fe_2O_3, mientras que, en las de alta coercitividad (negras), se emplean ferritas de Ba.

Tabla 20.8. Principales características de algunos materiales magnéticos duros.

Material	T_c (K)	$\mathcal{B}_R$ (T)	$\mathcal{B}_{SC}$ (T)	PE (kJ/m³)
Alnico IV (56Fe-27Ni-12Al-5Co)	1 073	0.53	$7.3\cdot10^{-2}$	10
Alnico V (51.5Fe-24Co-13.5Ni-8Al-3Cu)	1 160	1.25	$6.3\cdot10^{-2}$	42
Cunife (60Cu-20Ni-20Fe)	683	0.54	$5.5\cdot10^{-2}$	12
Ferrita de bario ($BaO\cdot(Fe_2O_3)_6$)	723	0.38	$2.2\cdot10^{-1}$	28
Neodimio-Hierro-Boro ($Nd_2Fe_{14}B$)	583	1.16	1.06	225
Pt-Co (76.7Pt-23.3Co)	753	0.645	$4.5\cdot10^{-1}$	74
Samario-Cobalto ($SmCo_5$)	998	0.92	$9.0\cdot10^{-1}$	170

© Ediciones Paraninfo

20.8. Magnetorresistividad gigante y espintrónica

Ya describimos someramente la **magnetorresistividad** en el Capítulo 17[16]. Este fenómeno consistía en la variación de la resistividad eléctrica de un conductor causada por un campo magnético. El fenómeno es tan útil que incluso los primeros discos duros de equipos informáticos ya se servían de la magnetorresistividad para leer los datos almacenados en la pista magnetizada. Actualmente, se conocen nuevos tipos de magnetorresistividad más intensos: la denominada **magnetorresistividad gigante** (GMR) y la todavía no muy bien comprendida **magnetorresistividad colosal** (CMR). La formidable cantidad de datos por mm^2 que guardan los discos duros de los ordenadores solo puede ser leída gracias a la magnetorresistividad gigante. Si la magnetorresistividad convencional (que exhiben conductores no ferromagnéticos) implica variaciones en la resistividad de hasta un 5 %, la magnetorresistividad gigante (presente en los ferromagnéticos) puede proporcionar incrementos o disminuciones de resistencia de hasta un 400 %. Por otro lado, la magnetorresistividad colosal puede suponer variaciones de resistividades superiores a la convencional en varios órdenes de magnitud. Algunos de los materiales encontrados que exhiben este fenómeno son ciertos óxidos de manganeso con estructura de perovskita.

Sea cual sea el tipo de magnetorresistividad, esta tiene que ver con el espín de los electrones. Por tanto, no sorprende que la tecnología, todavía incipiente, que ha surgido a partir de su aprovechamiento se denomine **electrónica de espín** o **espintrónica**, un término que ha calado fuertemente. Así pues, puede decirse que la magnetorresistividad es uno de los muchos y variados efectos *espintrónicos*.

La magnetorresistividad gigante se pone claramente de manifiesto con estructuras compuestas de capas finas y alternas de materiales ferromagnéticos y no magnéticos. Las capas ferromagnéticas deben tener sus magnetizaciones orientadas antiparalelamente, como se muestra en la Figura 20.37a (para que esto sea posible y una capa no influya sobre su vecina, se intercala la capa de material no ferromagnético). La magnetorresistividad se percibe como una disminución significativa de la resistencia eléctrica de dicha estructura (de su resistividad efectiva) cuando se aplica un campo magnético externo (Figura 20.37b). Esto es así porque, bajo la acción del campo magnético externo, las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas se reorientan paralelamente a la dirección del campo, por lo que la resistencia de la multicapa disminuye de manera súbita.

[16] Como se dijo en la nota al pie número 20 del Capítulo 17, desde nuestro punto de vista, el término correcto debería ser *magnetorresistividad*, y no el más extendido de *magnetorresistencia*.

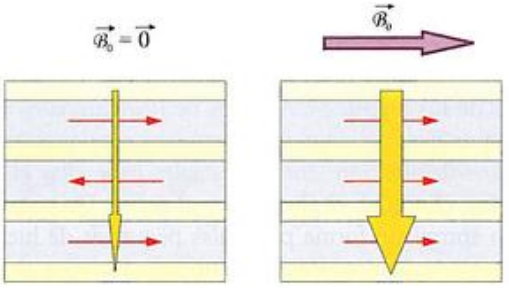


Figura 20.37. Esquema de los dos estados (alta y baja resistencia) de un sistema multicapa que exhibe magnetorresistividad gigante. La flecha amarillas representa el flujo de corriente (electrones). Dicho flujo es superior en la segunda situación porque la resistencia eléctrica de la estructura es menor.

Este fenómeno se explica del modo siguiente: cuando un flujo de electrones atraviesa un material ferromagnético, este dispersa fuertemente a aquellos electrones con espín orientado antiparalelamente a la dirección de magnetización del material. Resulta claro entonces que, tras una serie de multicapas con magnetizaciones dispuestas alternadamente, la mayor parte de los electrones se verán afectados, por lo que la intensidad de corriente se verá muy mermada (lo que puede entenderse como un aumento de la resistividad eléctrica efectiva del material compuesto).

No es fácil explicar por qué el material ferromagnético se comporta de la manera descrita, pero lo intentaremos dando un rodeo. Empecemos diciendo que puede comprobarse que los materiales magnéticos desde el cromo al níquel tienen una alta resistividad eléctrica, en tanto que el cobre, que está en el mismo periodo, contiguo al níquel, es uno de los elementos con resistividad eléctrica más baja. ¿A qué se debe esta diferencia? No puede ser debido a un diferente número de portadores de corriente porque el número de electrones de valencia de todos esos metales, incluido el cobre, es bastante similar. La clave está en la *diferente movilidad de los electrones portadores*. Como dijimos en el apartado sobre la teoría de bandas de ferromagnetismo, los elementos magnéticos desde el cromo al níquel tienen parcialmente llenas las bandas $3d$, mientras que el cobre tiene esa banda completamente llena (recuerde que esto último responde a una anomalía que da lugar a una configuración $3d^{10}4s^1$ en lugar de $3d^9 4s^2$). Esto permite, pensemos en el níquel, por ejemplo, que cuando los electrones libres son dispersados, estos pueden situarse en niveles energéticos de la banda $3d$ parcialmente llena, y permanecer allí durante cierto tiempo. Este retardo se traduce en una disminución de su movilidad efectiva. Esto no puede sucederle a los electrones del cobre puesto que su banda $3d$ está completamente llena, por lo que no puede acoger electrones. De este modo, los electrones del cobre tendrán una movilidad más alta que los del níquel, lo que se traduce en una mayor conductividad.

Pero hay una sutileza adicional, que es la que ahora nos intersa, y que solo compete a los materiales con banda $3d$

incompleta: puesto que la distribución de espines dentro de dicha banda sigue reglas rigurosas (que resultan de trasladar a la estructura de bandas las reglas de Hund de átomos individuales), uno de los tipos de espín tendrá mayor probabilidad de ocuparla. De este modo, los electrones se ven discriminados por razón de espín. Debido a la merma de movilidad que experimenta el espín que sí puede hacer escala en la banda 3*d*, este espín contribuirá menos a la corriente total. Esta es la razón por la que la magnetorresistividad depende fuertemente del espín del electrón; su origen mecanocuántico no puede ser eludido.

Pero la magnetorresistividad es solo una de las posibles utilidades del espín. Hasta ahora, los dispositivos electrónicos han venido haciendo uso del flujo de cargas, pero caso omiso de la información que portaban consigo por medio de su espín. Actualmente, existen técnicas espintrónicas de almacenamiento de información listas para inundar el mercado, como las llamadas *MRAM* (memorias magnéticas de acceso aleatorio), un nuevo tipo de memoria no volátil para ordenadores. Las MRAM mantendrán su estado, incluso con el ordenador apagado, y con velocidades de conmutación y capacidad de reescritura que superarán a las RAM ordinarias.

Las memorias MRAM constan de dos capas ferromagnéticas separadas por una delgada barrera aislante. La primera capa ferromagnética tiene una magnetización fija, mientras que la segunda puede cambiar y ser paralela o antiparela respecto de la primera, mediante la acción de un campo magnético. Como hemos dicho antes, cuando una corriente atraviesa el material ferromagnético, tiende a suprimirse el paso de los electrones cuyo espín esté orientado antiparalelamente a la dirección de magnetización. Si el material ferromagnético tiene una anchura suficiente, la corriente que sale de él tendrá el espín polarizado, es decir, todos los espines de los electrones apuntarán en el sentido no suprimido. Este flujo de corriente polarizada cruzará la delgada barrera y se adentrará en la segunda capa siempre que ambas capas tengan magnetizaciones paralelas (este podría ser el estado «1» de la memoria, Figura 20.38a). Sin embargo, si se invierte la magnetización de la segunda capa ferromagnética, entonces, el paso estará bloqueado y ninguna corriente saldrá de la segunda capa (este sería el estado «0», Figura 20.38b).

Aguzando el ingenio, es posible desarrollar versiones espintrónicas de todos los diseños de la electrónica estándar. Uno de los diseños que se han propuesto para un FET (transistor de efecto campo) espintrónico consta de una fuente y de un drenador que están separados, al igual que en un FET convencional, por un estrecho canal semiconductor. En el FET espintrónico, fuente y drenador son ferromagnéticos. La fuente envía hacia el canal electrones con el espín polarizado; esta corriente con espín polarizado circula fácilmente y alcanzará el drenador sin haber sufrido cambios (Figura 20.39a). Sin embargo, si se aplica una tensión a la puerta, se generará

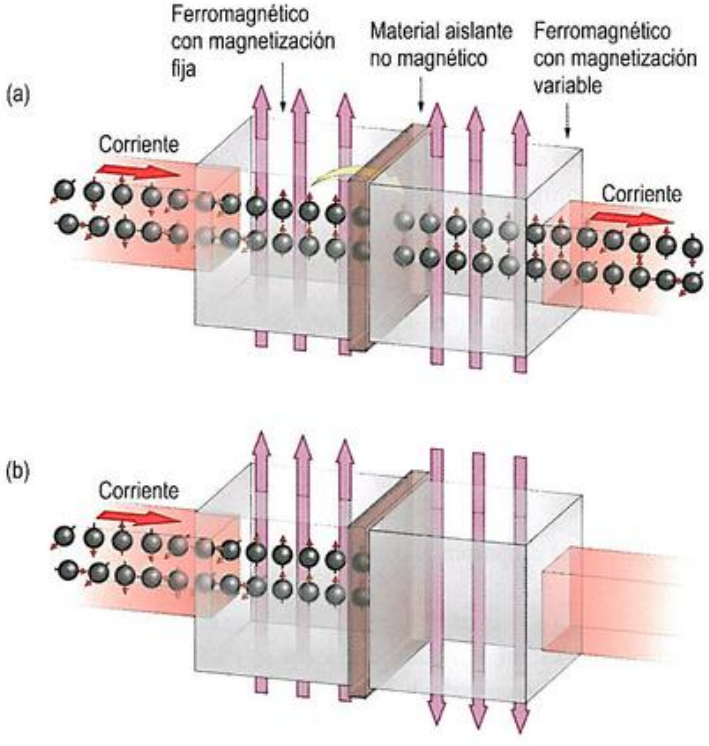


Figura 20.38. Principio de funcionamiento de una memoria MRAM que muestra sus dos estados: (a) «1», (b) «0».

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

un campo eléctrico en el canal que inducirá un movimiento de precesión a los espines de los electrones que atraviesan el canal, que acabará invirtiendo su espín (Figura 20.39b). El drenador bloqueará entonces la corriente que le llegue. Lo importante es que invertir los espines consume mucha menos energía y menos tiempo que el que requiere para hacer funcionar un FET convencional, en el que las cargas han de ser expulsadas del canal con un campo eléctrico más intenso.

Los diseños no terminan aquí. El sueño de los ingenieros espintrónicos sería poder prescindir de los metales ferromagnéticos y sustituirlos por semiconductores magnéticos (obtenidos mediante dopado con átomos de manganeso, por ejemplo). La integración de los distintos elementos resultaría mucho más simple y, entonces, se abriría un inmenso campo en el que las versiones espintrónicas serían mucho más parecidas a las técnicas microelectrónicas ya existentes.

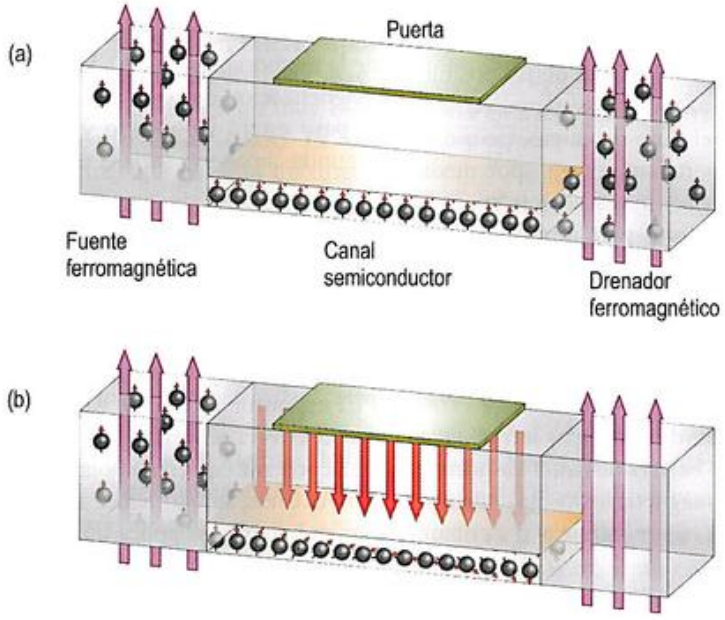


Figura 20.39. Posible versión espintrónica de un transistor de efecto campo (FET). (a) Sin campo eléctrico aplicado, (b) con campo eléctrico aplicado.

PROBLEMAS PROPUESTOS

20.1. Por una espira circular de radio 50 mm pasa una corriente de 10 A. Calcule:

a) El momento dipolar magnético de dicha espira.

b) La energía potencial de la espira cuando se sitúa en el seno de un campo magnético de 2 T y forma un ángulo de 65° con la líneas de campo.

Solución: (a) 0.7854 A·m². (b) -1.4236 J.

20.2. Para los iones Cr^{3+} y Gd^{3+}, determine:

a) Su configuración electrónica.

b) El valor de los números L, S, J y el número efectivo de magnetones de Bohr paramagnéticos por átomo.

Solución: (a) Cr^{3+}: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^3$, y Gd^{3+}:[Kr] $4d^{10}f^7\ 5s^2p^6$. (b) Cr^{3+}: $L = 3$, $S = 3/2$, $J = 3/2$, $\mathcal{N}_p = 0.77$, y Gd^{3+}: $L = 0$, $S = 7/2$, $J = 7/2$, $\mathcal{N}_p = 7.94$.

20.3. Sabiendo que la susceptibilidad magnética del Cr es de $3.13\cdot10^{-4}$ a 293 K, determine:

a) La permeabilidad magnética relativa a 293 K.

b) La contribución del material al campo cuando la magnetización vale 915 A/m.

c) La relación entre los valores del campo en el Cr y en el vacío.

d) El valor del campo en el vacío para el valor de magnetización dado en el apartado b).

Dato: $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}$ T·m/A.

Solución: (a) 1.000313. (b) $1.15\cdot10^{-3}$ T. (c) 1.000313. (d) 3.67 T.

20.4. La magnetización dentro de una barra de un material magnético lineal es de 630 mT para un campo aplicado $\mathcal{B}_0$ de 629 mT. Calcule:

a) La permeabilidad magnética relativa y la susceptibilidad magnética.

b) El valor de la contribución del material al campo.

c) Enumere qué tipo(s) de magnetismo presenta este material.

Solución: (a) $\mu_r = 1.00159$ y $\chi_m = 1.59\cdot10^{-3}$. (b) $1\cdot10^{-3}$ T. (c) Paramagnetismo.

20.5. Estime el radio atómico del oro sabiendo que su susceptibilidad vale $-3.44\cdot10^{-5}$.

Datos: $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}$ T·m/A, Z(Au) = 79, M(Au) = 196.96 g/mol, δ(Au) = 19.3 g/cm³, $N_A = 6.022\cdot10^{23}$, $m_e = 9.11\cdot10^{-31}$ kg y $e = 1.6\cdot10^{-19}$ C.

Solución: No puede calcularse.

20.6. El niobio es un metal con propiedades superconductoras por debajo de 9.25 K. Sabiendo que se encuentra a 5 K y que el campo crítico externo a la temperatura de 0 K es de $25.89\cdot10^{-4}$ T, determine:

a) El valor del campo en el interior del material.

b) El valor del campo crítico.

Solución: (a) 0 T. (b) $1.189\cdot10^{-3}$ T.

20.7. Para el aluminio:

a) Calcule, en función de su configuración electrónica, el momento magnético atómico. Indique qué tipo de magnetismo exhibirá.

b) Calcule la magnetización de saturación.

c) Sabiendo que, para campos débiles, la susceptibilidad magnética se calcula por medio de la ley de Curie del paramagnetismo, calcule el valor de la susceptibilidad a la temperatura de 300 K. Compare el resultado obtenido con el medido experimentalmente de $2.07\cdot10^{-5}$. Razone a qué puede deberse la discrepancia.

Datos: Z(Al) = 13, M(Al) = 26.98 g/mol, δ(Al) =2.7 g/cm³, $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}$ T·m/A, $\mu_B = 9.27\cdot10^{-24}$ A·m², $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ J/K y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

Solución: (a) 0.57 μ_B/átomo, paramagnetismo. (b) $3.18\cdot10^5$ A/m. (c) $1.702\cdot10^{-4}$.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

20.8. Calcule la magnetización de saturación y el campo magnético de saturación aplicado para el hierro, que tiene un número efectivo de magnetones de Bohr por ion de 2.2 y una densidad de 7.87 g/cm^3.
Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol, $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T·m/A, $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$ A·m^2 y $\mu_r = 3.5 \cdot 10^5$.

Solución: (a) $1.73 \cdot 10^6$ A/m. (b) $6.21 \cdot 10^{-6}$ T.

20.9. Considere un metal hipotético que presenta comportamiento ferromagnético y que tiene estructura CS (cúbica simple), un radio atómico de 0.125 nm y una contribución del material al campo en la saturación de 0.85 T. Determine el número de magnetones de Bohr por átomo para este material.
Datos: $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T·m/A y $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$ A·m^2.

Solución: 1.14.

20.10. Suponiendo que, en la ferrita de cobalto $(CoFe_2O_4)_8$ la magnetización se debe solo a los iones de Co^{2+}, y que tiene una celdilla de tipo cúbico con una arista de 0.838 nm, estime:
a) La magnetización de saturación.
b) El valor de la contribución del material al campo en la saturación.
Datos: $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6}$ T·m/A, $\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24}$ A·m^2 y suponga que solo el momento angular de espín de los electrones contribuye al momento magnético de los iones.

Solución: (a) Considerando bloqueo, $4.88 \cdot 10^5$ A/m. (b) 0.613 T.

20.11. Dibuje, de forma esquemática, la curva de histéresis de un material ferromagnético que tiene una remanencia o campo remanente de 0.7 T y un campo coercitivo de 0.4 T. Dicho material alcanza la saturación cuando se aplica un campo de 1.3 T, para el cual el campo magnético en su interior es de 0.7 T.

PREGUNTAS TIPO TEST

20.1. Las unidades en el Sistema Internacional del momento dipolar magnético son:
a) $A \cdot m^{-1}$.
b) $A \cdot m^{2}$.
c) $T \cdot C \cdot m^{-2}$.
d) $T \cdot m^{2}$.

20.2. En un átomo, una capa electrónica completa tiene un momento dipolar magnético:
a) Máximo.
b) Nulo.
c) Dependiente del tipo de capa electrónica.

20.3. El momento magnético dipolar de un átomo se calcula haciendo uso de los números cuánticos:
a) n, l, m_s y m_l.
b) n y l.
c) m_s y m_l.
d) n y m_l.

20.4. La magnetización de un material se define como el momento magnético total por unidad de volumen y sus unidades son A/m.
a) Verdadero.
b) Falso.

20.5. Para los materiales diamagnéticos:
a) $\mu_r > 1$.
b) $\mu_r < 1$.
c) $\mu_r = 0$.

20.6. Cuando un material diamagnético se introduce en el seno de un campo magnético, el campo en su interior es mayor que el aplicado.
a) Verdadero.
b) Falso.

20.7. En los materiales paramagnéticos:
a) $\mu_r > 1$.
b) $\mu_r < 1$.
c) $\mu_r = 0$.

20.8. La magnetización y el campo aplicado están relacionados a través de la expresión:
a) $\vec{\mathcal{M}} = ((\chi_m - 1)/\mu_0)\vec{\mathcal{B}}_0$.
b) $\vec{\mathcal{M}} = (\mu_0/(\mu_r - 1))\vec{\mathcal{B}}_0$.
c) $\vec{\mathcal{M}} = ((\mu_r - 1)/\mu_0)\vec{\mathcal{B}}$.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

20.9. Cuando se aplica un campo magnético a un material ferromagnético, se originará una magnetización, que, a su vez, generará el campo de Weiss, $\vec{\mathcal{B}}_W = \lambda\mu_0\vec{\mathcal{M}}$.
a) Verdadero.
b) Falso.

20.10. En relación al fenómeno del diamagnetismo:
a) Solo lo presentan los elementos de transición, lantánidos y actínidos.
b) Su permeabilidad relativa se calcula mediante $\mu_r = 1 - (Ze^2R^2n)/(3m_e)$.
c) Se produce en todos los materiales.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

20.11. El efecto Massinger se da en materiales en los que el efecto diamagnético es muy fuerte y consiste en que el campo magnético neto dentro del material es nulo.
a) Verdadero.
b) Falso.

20.12. Un material en el que, en ausencia de campo exterior, sus momentos magnéticos dipolares permanentes están orientados al azar tiene un comportamiento magnético denominado:
a) Ferromagnetismo.
b) Paramagnetismo de Pauli.
c) Paramagnetismo de Curie.
d) Antiferromagnetismo.

20.13. En relación a los materiales ferromagnéticos:
a) La temperatura de Néel supone el límite de su comportamiento ferromagnético.
b) Han de contener hierro.
c) Los momentos magnéticos atómicos son paralelos.
d) Los momentos magnéticos atómicos son antiparalelos y distintos.

20.14. La magnetización de un material ferromagnético:
a) Aumenta al aumentar la temperatura.
b) Disminuye al aumentar la temperatura.
c) Es independiente de la temperatura.

20.15. La susceptibilidad de un material ferromagnético a $T > T_C$ puede calcularse según la ley de Curie-Weiss: $\chi_m = C/(T_C - T)$.
a) Verdadero.
b) Falso.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo
Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

PREGUNTAS TIPO TEST

20.16. La temperatura de Curie:
a) Es la temperatura para la que un material ferromagnético pasa a ser ferrimagnético.
b) Puede calcularse con la expresión $T_C = \lambda n \mu_0 \mu_B^2 / k_B$.
c) Es aquella a la que desaparece el carácter superconductor del material.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

20.17. La temperatura de Néel hace de frontera entre los comportamientos:
a) Ferrimagnético y ferromagnético.
b) Ferromagnético y paramagnético.
c) Antiferrimagnético y ferromagnético.
d) Antiferrimagnético y paramagnético.

20.18. Se tendrá un material magnético blando si su campo coercitivo es pequeño y la magnetización remanente elevada.
a) Verdadero.
b) Falso.

20.19. La dureza magnética de un material suele cuantificarse a través del producto-energía, el cual:
a) Tiene unidades de T/m^3.
b) Se define mediante el máximo de $\mathcal{M}_S \cdot \mathcal{B}_0$.
c) Es, en general, mayor para los materiales magnéticos duros que para los blandos.

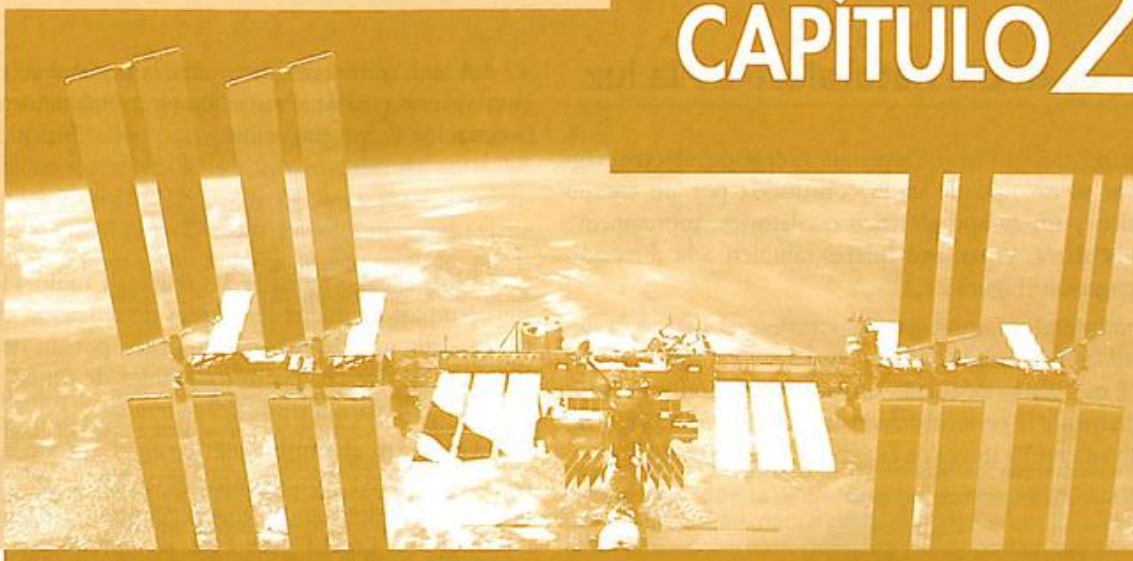
20.20. Un material magnético blando ideal debe tener granos grandes y estar libre de defectos microestructurales porque así tendrá una menor coercitividad.
a) Verdadero.
b) Falso.

20.21. Para dificultar la pérdida de información en la banda magnética de una tarjeta de crédito, es recomendable que se construya con un material magnético:
a) Duro.
b) Blando.
c) Blando o duro, indistintamente.

Solución de las preguntas tipo test

20.1. (b); **20.2.** (b); **20.3.** (c); **20.4.** (a); **20.5.** (b); **20.6.** (b); **20.7.** (a); **20.8.** (d); **20.9.** (a); **20.10.** (c); **20.11.** (b); **20.12.** (c); **20.13.** (c); **20.14.** (b); **20.15.** (b); **20.16.** (b); **20.17.** (d); **20.18.** (a); **20.19.** (c); **20.20.** (a); **20.21.** (a).

CAPÍTULO 21



Propiedades ópticas de los materiales

CONTENIDO

21.1. La doble naturaleza de la luz
21.2. Clasificación óptica de los materiales
21.3. Coeficientes de transmisión, reflexión y extinción
21.4. Transmisión y extinción
21.5. Reflexión
21.6. Polarización
21.7. Emisión
21.8. Otras aplicaciones ópticas

RECURSOS DIGITALES

Nota 21.1. El misterio del avance en línea recta
Nota 21.2. Las leyes de la óptica geométrica
Nota 21.3. Índice de refracción complejo
Nota 21.4. Los modelos ópticos de Drude y Lorentz
Nota 21.5. Caracterización de propiedades ópticas
Nota 21.6. Dispositivos visualizadores

Adenda: Sistemas generadores de luz

© Ediciones Paraninfo

21.1. La doble naturaleza de la luz

De acuerdo con la Física Clásica, la **radiación electromagnética** es cierto tipo de onda constituida por un campo magnético y un campo eléctrico oscilatorios, mutuamente perpendiculares, y perpendiculares también a la dirección de propagación (Figura 21.1).

La radiación electromagnética atraviesa el vacío a la denominada **velocidad de la luz**, c, que en el S.I. toma el valor de $3 \cdot 10^8$ m/s. Esta velocidad está relacionada con la *permisividad eléctrica* y la *permeabilidad magnética* del vacío (ε_0 y μ_0, respectivamente) a través de la expresión de Maxwell:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \qquad (21.1)$$

Además, como cualquier onda, la frecuencia (υ) y la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética satisfacen la **ecuación de propagación**:

$$c = \lambda \upsilon \qquad (21.2)$$

La luz, el calor radiante, las ondas de radio y los rayos X son ejemplos de diferentes formas de radiación electromagnética, cada una de ellas caracterizada por un determinado intervalo de frecuencias (o longitudes de onda) y también por un modo particular de ser generadas.

El **espectro electromagnético** abarca desde las radiaciones de los rayos γ, con frecuencias de hasta 10^{21} s^{-1}, hasta las ondas de radiofrecuencia, con frecuencias que pueden llegar a solo 10^3 s^{-1}. En la Figura 21.2, se reproduce este espectro en escala logarítmica.

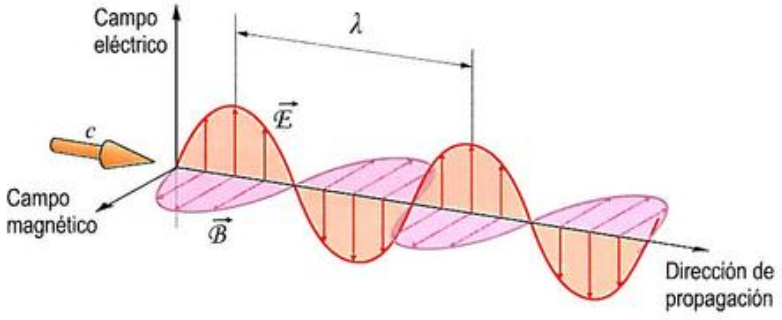


Figura 21.1. Campos eléctrico y magnético mutuamente perpendiculares y perpendiculares a la dirección de propagación de una onda electromagnética. Se muestra la *longitud de onda* λ, que es el periodo espacial de la onda.

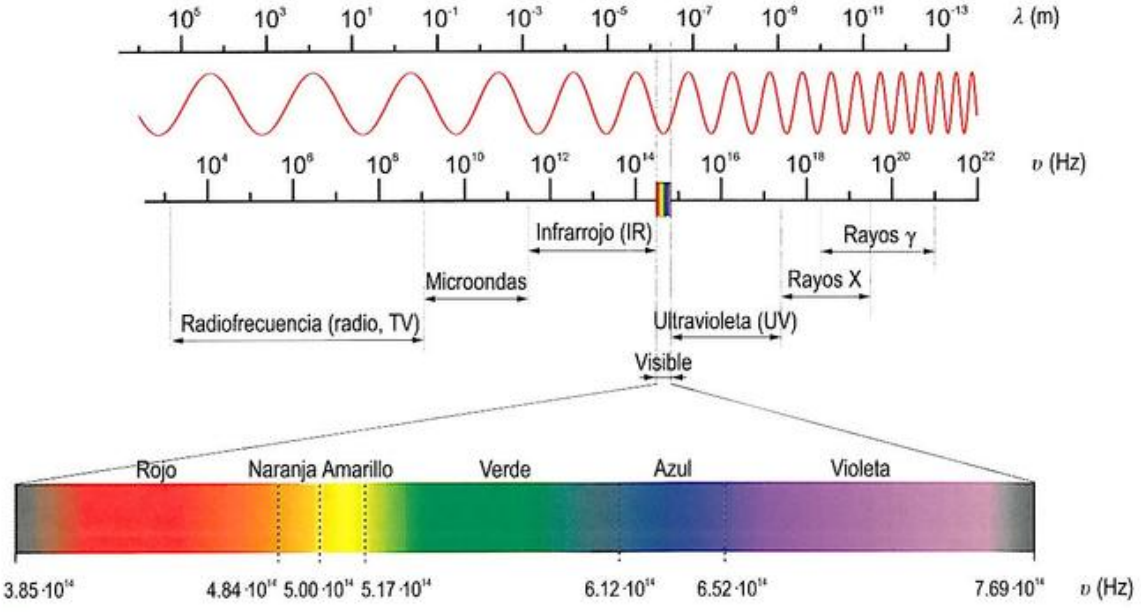


Figura 21.2. Espectro de la radiación electromagnética y detalle del intervalo visible para el ojo humano.

Como puede comprobarse en la Figura 21.2, la **luz visible** —por definición, *aquella que el ojo humano detecta*— abarca solamente una pequeñísima región del espectro, con frecuencias comprendidas aproximadamente entre los $3.85 \cdot 10^{14}$ y los $7.69 \cdot 10^{14}$ Hz. Estos valores representan longitudes de onda de 0.78 a 0.39 μm. El color percibido viene determinado, como se verá a lo largo de este capítulo, por la frecuencia. La luz blanca es simplemente la mezcla de todos los colores.

Frente a esta concepción de la Física Clásica, la Física Cuántica considera que la radiación está constituida por partículas sin masa, llamadas **fotones**, que viajan a la velocidad c. El nombre de *fotón* proviene del término griego *photo*, que quiere decir «luz»). Aunque todos los fotones viajan a la misma velocidad, la energía que portan puede ser distinta, puesto que esta es proporcional a la frecuencia de la radiación[1]:

$$E = h\upsilon \qquad (21.3)$$

siendo h la *constante de Planck*, cuyo valor en el S.I. es $6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s. De este modo, las energías de los fotones de la luz visible estarán comprendidas entre 1.59 y 3.18 eV. Aun cuando nos refiramos al fotón como una partícula, desde luego, no es una partícula en el sentido convencional. Baste decir que, de acuerdo con la teoría de la Relatividad, los fotones viajan a velocidad c respecto a cualquier observador y poseen una masa $m = h\upsilon/c^2$, pese a que su masa en reposo es nula[2], lo que quiere decir que la masa del fotón (como su energía) depende de la frecuencia.

La frecuencia no es la única variable que permite entablar puentes entre las descripciones ondulatoria clásica y la corpuscular cuántica. También la amplitud de la onda tiene un significado relevante: *su cuadrado es proporcional al número de fotones que transporta la radiación* (Figura 21.3).

Así pues, cuanto más intensa es la radiación, mayor es su amplitud, y mayor, por tanto, el número de fotones que porta. No obstante, la energía individual de cada uno de ellos es solo

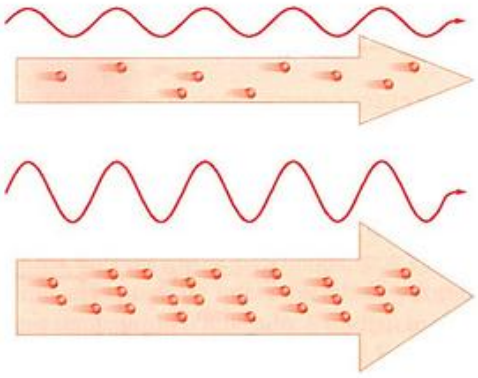


Figura 21.3. Comparativa de las representaciones ondulatoria clásica y corpuscular cuántica de una radiación electromagnética: la amplitud de la onda en la descripción clásica está relacionada no con la energía de los fotones, sino con su número, en la descripción cuántica.

función de la frecuencia de la radiación y no de su amplitud. Esta conclusión es claramente contraria a la que se deriva de la teoría ondulatoria clásica, según la cual la energía transportada por una onda es proporcional al cuadrado de la amplitud. Así pues, las descripciones ondulatoria y corpuscular no son completamente equivalentes, sino complementarias. La descripción de los fenómenos que implican interacciones entre la radiación y la materia es a veces posible si se considera la luz constituida por fotones, mientras que, en otras ocasiones, lo conveniente es considerarla como una onda. La cuestión no es puro capricho. Si las frecuencias son cada vez más altas, las longitudes de onda serán cada vez más pequeñas, hasta el punto de hacerse comparables con el tamaño de los propios átomos que constituyen la materia. En estas circunstancias, la materia ya no puede ser tratada como un continuo, por lo que la imagen corpuscular de la radiación resulta ser la pertinente. Sucede, además, que, durante estas interacciones, la radiación puede ver alterada su frecuencia o incluso pueden generarse cargas eléctricas. Los principios de la Óptica Clásica (en cualquiera de sus dos ramas, Geométrica u Ondulatoria) son incapaces de explicar estos fenómenos. Para lograrlo, hay que aceptar que los átomos pueden absorber y emitir fotones gracias a transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energía; niveles que son discretos, como preconiza la Física Cuántica (Figura 21.4).

Un átomo puede absorber un fotón enviando un electrón, inicialmente con energía E_1, a un nivel más energético E_2, tal que la diferencia de energía entre ambos niveles permitidos, $\Delta E = E_2 - E_1$, sea igual a la energía que portaba el fotón, esto es:

$$\Delta E = h\upsilon \qquad (21.4)$$

Tras esta transición, se dice que el átomo se halla en un *estado excitado*.

La Expresión (21.4) es más importante de lo que pudiera parecer a primera vista, pues implica que solo podrán ser capta-

[1] Esto es, cuando menos, misterioso. Algunos han querido ir más allá interpretando esa frecuencia como una propiedad del propio fotón. Apoya esta idea el hecho de que la energía mínima de un oscilador cuántico es igual a $\frac{1}{2}h\upsilon$, de modo que el fotón, fuera lo que fuera, vendría a ser el escenario de dos movimientos oscilatorios independientes. Realmente, nada se sabe acerca de lo que realmente es un fotón. Hoy día, los físicos eluden la cuestión admitiendo que se trata de una partícula puntual, como lo es también el electrón.

[2] Quizá todo esto le resulte difícil de entender, pero, en efecto, de acuerdo con la Teoría de la Relatividad, la masa m de un objeto que viaja a velocidad v respecto de un observador inercial se calcula como $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$. Puesto que los fotones viajan a velocidad c respecto a cualquier observador, el denominador de la expresión anterior se haría nulo, lo que solo puede salvarse si m_0 es también nula, en cuyo caso, se obtendría una indeterminación que querría decir que esta expresión no permite el cálculo. Para calcular la masa del fotón, hay que saber que su energía viene dada por $E = mc^2$, además de por la Expresión (21.3). Igualando ambas, se obtiene $m = h\upsilon/c^2$.

© Ediciones Paraninfo

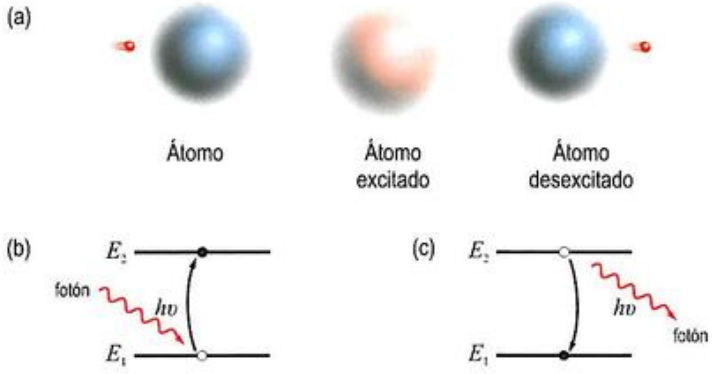


Figura 21.4. (a) Representación esquemática de los procesos de absorción y de emisión de un fotón por un átomo. (b) Transición electrónica asociada con el proceso de absorción de un fotón. (c) Transición electrónica asociada con el proceso de emisión de un fotón.

dos aquellos fotones cuya energía corresponda al salto energético entre dos niveles permitidos (y siempre que el nivel receptor esté libre). Además, en cada excitación, se absorbe de golpe toda la energía del fotón, por lo que este sencillamente desaparece.

El electrón que ha sido promocionado a un nivel de energía superior no permanecerá allí indefinidamente porque esta configuración es *inestable*; en un intervalo de tiempo en torno a los 10^{-8} s (o de 10^{-3} s para los denominados estados *metaestables*[1]), el átomo se desexcita, y el electrón pasa a un nivel inferior (no necesariamente E_1), cediendo la diferencia de energía a la red cristalina en forma de calor o emitiendo un fotón. Dependiendo de las condiciones, será uno u otro proceso el que predomine.

Resulta obvio, pues, que las características ópticas de los materiales sólidos en las que intervienen procesos de absorción y de emisión de radiación electromagnética deben estar muy influenciadas por la estructura de bandas de dichos materiales. De hecho, la explicación de las propiedades ópticas es uno de los mejores avales de la hipótesis de cuantización de la energía de los electrones en los átomos y, por ende, de la propia teoría de bandas.

21.2. Clasificación óptica de los materiales

Atendiendo a sus propiedades ópticas, los materiales se clasifican en **activos** o **pasivos**. En la categoría *activa*, se incluyen aquellos materiales que exhiben propiedades ópticas especiales como respuesta a estímulos eléctricos, magnéticos, mecánicos o térmicos. Son muchos los dispositivos que están basados en este tipo de materiales, como láseres, fotodiodos (LED), fotorresistencias y pantallas de cristal líquido (LCD), entre otros. Los materiales *pasivos* incluyen tanto a los ópticamente inactivos como a los activos en ausencia del estímulo que los activa. Los materiales pasivos pueden clasificarse, a su vez, en tres grandes categorías: **transparentes**, **translúcidos** y **opacos**. Los materiales *transparentes* son aquellos capaces de transmitir la luz, por lo que puede verse a través de ellos. Un material se denomina *translúcido* si deja pasar parcialmente la luz, pero dispersándola, de modo que, al observar a través de él, los objetos no se distinguen claramente. Los materiales que no permiten la transmisión de la luz se denominan *opacos*.

21.3. Coeficientes de transmisión, reflexión y extinción

Cuando la luz pasa de un medio a otro (por ejemplo, del aire al interior de un sólido), pueden ocurrir dos fenómenos: parte de la luz es reflejada en la interficie de los dos medios (aun cuando el segundo sea transparente), y parte se transmite a través del segundo medio, debilitándose a medida que se propaga, lo que significa que parte de la energía transportada por la onda luminosa se extingue, transformándose en otro tipo de energía, como, por ejemplo, en energía térmica (Figura 21.5).

Podemos definir la **intensidad de una radiación** como la energía transmitida por unidad de tiempo a través de la unidad de área perpendicular a la dirección de propagación, expresándose en el S.I. en W/m². Si I_0 es la intensidad del haz que incide en la superficie del medio sólido (**intensidad incidente**), esta debe ser igual a la suma de la **intensidad transmitida**, **reflejada** y **extinguida**, representadas por I_T, I_R e I_E, respectivamente:

$$I_T + I_R + I_E = I_0 \tag{21.5}$$

[1] Niveles intermedios dentro del intervalo prohibido, debidos a impurezas, por ejemplo.

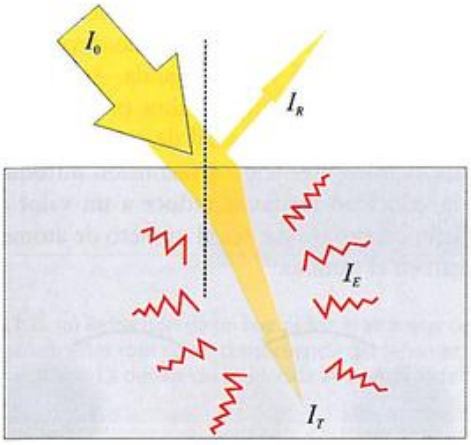


Figura 21.5. Un haz de intensidad I_0 incide sobre la superficie de un material. Parte de la intensidad incidente es reflejada, I_R, la restante es transmitida, I_T, pero se extingue, I_E, progresivamente a medida que atraviesa el material.

Una forma alternativa de escribir la Expresión (21.5) es la siguiente:

$$T + R + E = 1 \qquad (21.6)$$

donde T, R y E representan, respectivamente, el **coeficiente de transmisión** o **transmisividad** $(= I_T/I_0)$, el **coeficiente de reflexión** o **reflectividad** $(= I_R/I_0)$ y el **coeficiente de extinción** o **extinguividad** $(= I_E/I_0)$, es decir, las fracciones de la luz incidente que son transmitidas, reflejadas o extinguidas. La suma debe ser, lógicamente, igual a la unidad ya que toda la luz incidente se transmite, se refleja o se extingue (transformándose en otra forma de energía).

21.4. Transmisión y extinción

El proceso de **extinción** que se ha mencionado antes no debe confundirse con el de **absorción**. Para que una onda luminosa se transmita, su energía ha de ser *absorbida* y *reemitida* por los átomos del material. Normalmente, cierta fracción de la energía absorbida no es reemitida y se extingue, es decir, se transforma en otra forma de energía, por ejemplo calor, mientras que el resto es de nuevo reemitida y formará parte de los haces transmitido o reflejado. Estudiaremos ahora con más detalle el proceso de transmisión, y la extinción que, asociada al mismo, pudiera tener lugar.

21.4.1. Velocidad de propagación

En la segunda mitad del siglo XVII, el científico holandés Huygens propuso un método geométrico para explicar la propagación de las ondas basado en la idea de que cada punto del medio alcanzado por la onda se comportaba como un nuevo foco emisor de ondas secundarias, de las cuales solo se percibe su envolvente, que es lo que se denomina *frente de la onda* (Figura 21.6).

Como cualquier onda, la luz también debía satisfacer el principio de Huygens y, aunque este modelo nada concretaba al respecto, era obvio que la mayor o menor velocidad con la que se propagase la luz en un determinado medio debía tener relación con la facilidad de absorber y de reemitir las ondas secundarias que tuvieran los átomos de dicho medio. La mayor o menor velocidad con la que se lleven a cabo ambos procesos determinará la velocidad de avance de la onda.

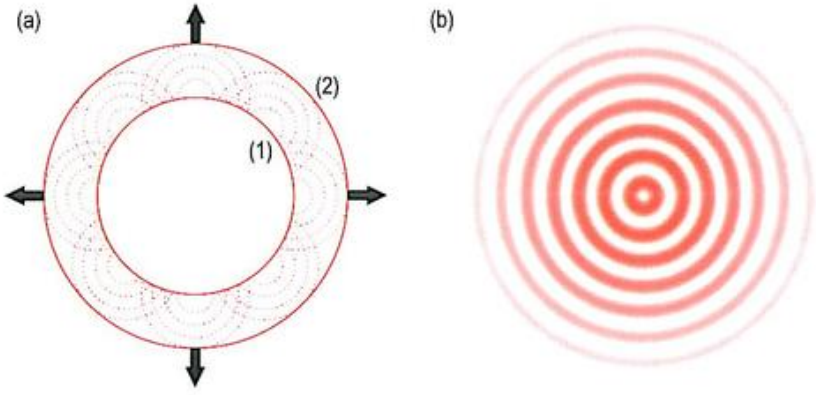


Figura 21.6. Idea de Huygens para explicar la propagación de una onda mediante la generación de ondas secundarias que se superponen. (a) Los puntos (átomos) alcanzados por un frente de ondas (1) se convierten en emisores de ondas secundarias (arcos discontinuos) cuya envolvente constituye el nuevo frente (2). (b) Si la fuente de las ondas (punto central de las circunferencias) no cesa, se observará una secuencia de frentes concéntricos que no paran de moverse.

© Ediciones Paraninfo

En este sentido, para materiales eléctricamente aislantes, las ecuaciones del Electromagnetismo de Maxwell permiten demostrar que la velocidad de propagación de la luz a través de un determinado material está relacionada con los valores de permisividad eléctrica ($\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$) y permeabilidad magnética ($\mu = \mu_r \mu_0$) de dicho medio, a través de la expresión:

$$c_m = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}} \qquad (21.7)$$

siendo c la velocidad de la luz en el vacío. Como $\sqrt{\varepsilon_r\mu_r}$ es siempre mayor que la unidad, sucederá que $c_m \leq c$, esto es, la luz no puede propagarse por ningún medio a una velocidad superior a la que viaja en el vacío, donde los fotones no experimentan procesos de absorción y reemisión que retrasen su avance.

La presencia de las magnitudes ε_r y μ_r en la expresión de c_m es algo completamente lógico dada la naturaleza electromagnética de la luz. Las componentes eléctricas y magnéticas de una onda electromagnética son simplemente campos que fluctúan rápidamente. Los cambios en la magnitud y dirección de estos campos polarizan y magnetizan el medio que atraviesan. Como resultado de ello, las partículas cargadas de los átomos o moléculas de dicho medio se ven sometidas a aceleraciones y, por tanto, como predicen las ecuaciones de Maxwell, deben radiar a su vez *ondas secundarias* que se superponen a la onda original. Como, en general, las ondas secundarias están desfasadas respecto de la original, la onda resultante avanzará con una velocidad menor que su velocidad en el vacío. El desfase es la clave. Es posible concluir, aunque más difícil de argumentar, que las capacidades de absorción y reemisión de los átomos están relacionadas con esa característica atómica que, en el Capítulo 19, se llamó *polarizabilidad* y que, a su vez, está relacionada con la permisividad eléctrica. Cuanto mayor es la polarizabilidad de los átomos o moléculas constituyentes del medio, mayor será el desfase introducido entre las ondas incidentes y las reemitidas, y menor, por consiguiente, la velocidad de la onda resultante. Como la polarizabilidad de los átomos aumenta con el volumen atómico (Capítulo 19), cuanto mayor sea el radio de los átomos o iones, menor será la velocidad de propagación de la onda resultante. (Se ha eludido la cuestión de por qué la propagación solo se realiza en la dirección de incidencia si las partículas cargadas emiten ondas secundarias en todas las direcciones. Vea la Nota 21.1, si desea una explicación cualitativa de este asunto).

Desde una descripción corpuscular, también es posible concluir que la velocidad de la luz a través de un medio denso se reduce a un valor c_m, pero teniendo presente que *los fotones siempre viajan a la velocidad c*. La transmisión de la luz debe entenderse como la absorción de los fotones incidentes por los átomos del material y su posterior reemisión en todas las direcciones. La explicación de por qué se forman un único haz reflejado y otro transmitido requiere una argumentación más elaborada, que exige tener en cuenta el momento lineal del fotón. Solo los absorbidos y no devueltos pasarán a engrosar la fracción de luz extinguida. Así pues, el lapso de tiempo que transcurre entre ambos procesos es la causa de la disminución de la velocidad de avance (Figura 21.7). Como cada ciclo de absorción y reemisión introduce cierta demora, la velocidad media se reduce a un valor c_m, tanto más pequeño cuanto mayor sea el número de átomos que se interpongan en el camino.

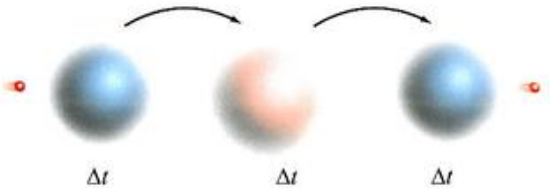


Figura 21.7. Cuanto mayor sea la fracción de empaquetamiento atómico lineal en la dirección considerada de propagación de la luz, mayor será la demora introducida y menor la velocidad media resultante.

La descripción anterior es, no obstante, demasiado simplificada y tosca. Sabemos perfectamente que los átomos no pueden actuar individualmente puesto que están ligados mediante enlaces. Solo desde la teoría de bandas puede considerarse el acoplamiento electrónico del sólido en su conjunto. De este modo, las descripciones vuelven a ser más o menos equivalentes.

21.4.2. Índice de refracción

Cuando un haz de luz se transmite de un medio a otro, mantiene su frecuencia (su color), pero sufre un cambio de dirección en la interficie. Esta desviación se conoce con el nombre de **refracción**, palabra que, etimológicamente, significa «rotura» (Figura 21.8). Como veremos, el *índice de refracción* representa una cuantificación de esa desviación.

Definición

Numerosas experiencias han demostrado que la refracción está gobernada por la **ley de Snell** (Nota 21.2):

$$\frac{\operatorname{sen}\theta_1}{\operatorname{sen}\theta_2} = \frac{c_1}{c_2} \qquad (21.8)$$

donde θ_1 y θ_2 representan los ángulos que los haces incidente y transmitido forman con la *normal* (la perpendicular al plano fronterizo que delimita los dos medios; 1 y 2), y c_1 y c_2 son las respectivas velocidades de la luz en dichos medios.

La Expresión (21.8) permite concluir que la refracción es una consecuencia de que la velocidad de propagación de la

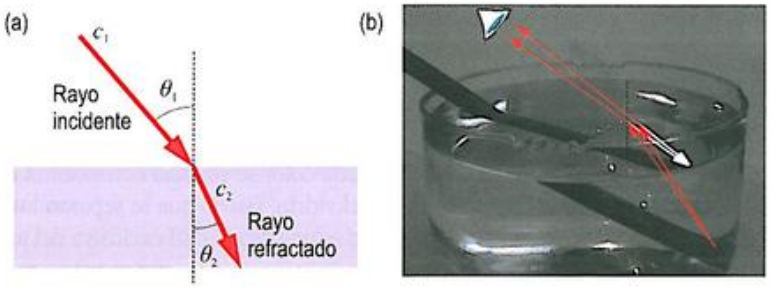


Figura 21.8. (a) Refracción de un haz de luz al atravesar un segundo medio más denso que el primero. (b) Un objeto semisumergido en un vaso de agua parece estar roto como consecuencia del fenómeno de refracción: los rayos de luz (en rojo) procedentes del extremo del objeto refractan al pasar al aire. La desviación producida es interpretada desde el exterior como si la imagen procediera de un punto situado más próximo a la superficie.

onda luminosa en los dos medios no es la misma. Asumiendo que el medio 1 es el vacío, y el medio 2 es un determinado material, entonces, el cociente anterior:

$$\frac{\operatorname{sen}\theta_1}{\operatorname{sen}\theta_2} = \frac{c}{c_m} \tag{21.9}$$

será mayor o igual que la unidad.

Denominaremos, pues, **índice de refracción** (n) de un material a la relación entre la velocidad de la luz en el vacío, c, y la velocidad de la luz en dicho material, c_m, esto es:

$$n = \frac{c}{c_m} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \tag{21.10}$$

donde se ha tenido en cuenta la Expresión (21.7), que recordemos era únicamente válida para materiales eléctricamente aislantes. Esta expresión es conocida como **relación de Maxwell**. (Observe que, en términos del índice de refracción, la ley de Snell de la refracción entre dos medios cualesquiera se expresa como $n_1 \operatorname{sen}\theta_1 = n_2 \operatorname{sen}\theta_2$).

Si tenemos en cuenta que muchos materiales aislantes son no magnéticos y que, por tanto, $\mu_r \approx 1$, entonces, para ellos, se cumple que:

$$n \approx \sqrt{\varepsilon_r} \tag{21.11}$$

Obviamente, para el vacío, $n = 1$, y para el aire, $n \approx 1$, pero, en general, el índice de refracción de los aislantes será mayor que la unidad. La Tabla 21.1 muestra los índices de refracción de algunos materiales aislantes.

Observe que, de acuerdo con la Expresión (21.10), cuanto menor es c_m, mayor será el índice de refracción. De este modo, como la velocidad de propagación c_m disminuye con la mayor polarizabilidad de los átomos de un medio —según hemos dicho anteriormente—, se comprende entonces por qué el ín-

Tabla 21.1. Índices de refracción promedio (en el rango visible) de algunos materiales aislantes seleccionados (como se ha indicado, la Expresión (21.10) solo es aplicable para los aislantes). Cuando se muestra un intervalo de valores, es porque la composición del material puede variar.

Material	Índice de refracción promedio, n
Cerámicos	
Cloruro sódico (NaCl)	1.50
Corindón (Al_2O_3)	1.76
Cuarzo (SiO_2)	1.55
Diamante (C)	2.42
Espinela ($MgO{\cdot}Al_2O_3$)	1.72
Mullita ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$)	1.64
Ortoclasa ($KAlSi_3O_8$)	1.52
Periclasa (MgO)	1.74
Vidrio de borosilicato (Pirex)	1.47
Vidrio de ortoclasa	1.51
Vidrio de sílice (SiO_2)	1.46
Vidrio *flint*	1.65
Vidrio sódico-cálcico	1.51 - 1.52
Poliméricos	
Polímeros termoplásticos	
Celulósicos	1.46 - 1.50
Nailon-6,6	1.53
Policloruro de vinilo (PVC)	1.54 - 1.55
Poliestireno (PS)	1.60
Polietieno de alta densidad (HDPE)	1.54
Polietieno de baja densidad (LDPE)	1.51
Polimetacrilato de metilo	1.49

© Ediciones Paraninfo

Tabla 21.1. (continuación)

Material	Índice de refracción promedio, n
Polipropileno (PP)	1.47
Politetrafluoroetileno (PTFE)	1.35
Polímeros termoestables	
Fenólicos	1.47 - 1.50
Uretanos	1.5 - 1.6
Polímeros elastómeros	
Caucho natural (NR)	1.52
Caucho SBR	1.53
Cloropreno	1.55 - 1.56
Moleculares	
Agua (H_2O)	1.33
Benceno	1.50
Etanol	1.36
Glicerina	1.47
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	1.46

dice de refracción del vidrio común aumenta con la adición de átomos muy polarizables. El índice de refracción de un vidrio sódico-cálcico suele ser de aproximadamente 1.5. Si se añaden grandes cantidades de iones Ba^{2+} y Pb^{2+} (átomos muy voluminosos), el valor de n se incrementa considerablemente. Por ejemplo, los vidrios que contienen alrededor de un 75 % en masa de PbO suelen tener índices de refracción alrededor de 1.85 (este es el secreto de los famosos «cristales» de Bohemia o Murano y la razón de su elevada densidad, aunque, en este caso, no suele superarse el 40 % de PbO y $n = 1.7$).

Descomposición cromática

En el Capítulo 19 dijimos que ε_r dependía de la frecuencia del campo eléctrico, y algo similar se dijo para μ_r, en el Capítulo 20. Por consiguiente, en virtud de la Expresión (21.10), el índice de refracción de un material también dependerá de la frecuencia de la luz incidente. Este efecto se demuestra gráficamente por la conocida **descomposición cromática**[4] de un haz de luz blanca en sus colores componentes utilizando un prisma de vidrio[5]. Cada color se refracta con distinta magnitud al entrar y al salir del vidrio, por lo que se separan los colores (Figura 21.9). Esto no es una propiedad exclusiva del índice de refracción; todas las magnitudes ópticas varían más o menos con la frecuencia.

La Tabla 21.2 muestra los diferentes valores del índice de refracción de un vidrio sódico-cálcico en función de la frecuencia de la radiación.

La *descomposición cromática* tiene importantes consecuencias de interés práctico: un pulso electromagnético que contenga varias frecuencias se verá distorsionado al atravesar un material debido a que cada componente se propagará con velocidad distinta. Esto es especialmente importante en los materiales destinados a la fabricación de instrumentos ópticos y dispositivos empleados en las telecomunicaciones.

Un ejemplo sencillo ilustra la importancia de este fenómeno. Como se sabe, la luz blanca es una mezcla de ondas de distintas frecuencias. Pues bien, ello implica que es imposible construir una lente convergente perfecta, de modo que las ondas de las distintas frecuencias converjan en el mismo punto (foco). Esto es conocido como **aberración cromática** y su des-

[4] En la bibliografía española, este concepto aparece habitualmente denominado *dispersión*. Aunque su uso está ampliamente extendido, preferimos reservar el término *dispersión* para describir la interacción de la luz con obstáculos dispersos. En inglés, no se produce conflicto porque, para lo que aquí denominaremos *descomposición* (cromática), se emplea el término *dispersion*, mientras que, para nuestra *dispersión*, se emplea *scattering*.

[5] ¿Por qué es necesario un prisma? Cuando la luz atraviesa la primera superficie del vidrio, tiene lugar una disminución de la velocidad de propagación (que se traduce en refracción) que es diferente para cada frecuencia. Esto provoca la descomposición del haz. Si la superficie de salida fuese paralela a la primera, el efecto se cancelaría a la salida y no se apreciaría efecto alguno (tan solo un ligero desplazamiento del haz). Con un prisma orientado convenientemente respecto al haz incidente, la superficie de salida puede aumentar el efecto de descomposición, y el efecto se hace visible.

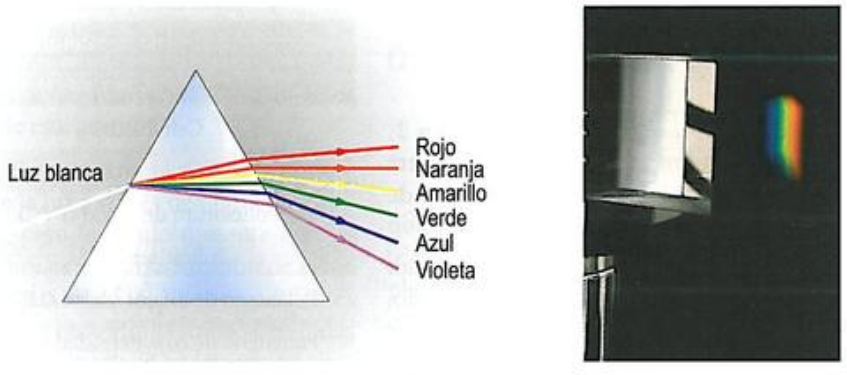


Figura 21.9. Descomposición de la luz blanca en sus componentes mediante un prisma de vidrio.

Tabla 21.2. Variación del índice de refracción de un vidrio de ventana con la longitud de onda y la frecuencia. Tenga presente que la relación que liga la longitud de onda (λ) con la frecuencia (υ) y el índice de refracción (n) es $c/n = \lambda\upsilon$, siendo c la velocidad de la luz en el vacío.

Color	Frecuencia υ (Hz)	Longitud de onda λ (μm)	Índice de refracción, n
Ultravioleta cercano	$8.31 \cdot 10^{14}$	0.235	1.539
Azul oscuro (añil)	$6.92 \cdot 10^{14}$	0.284	1.528
Azul	$6.17 \cdot 10^{14}$	0.319	1.523
Amarillo	$5.09 \cdot 10^{14}$	0.389	1.517
Rojo	$4.57 \cdot 10^{14}$	0.434	1.514
Rojo oscuro	$3.91 \cdot 10^{14}$	0.508	1.511
Infrarrojo	$2.50 \cdot 10^{14}$	0.797	1.505
Infrarrojo lejano	$1.50 \cdot 10^{14}$	1.336	1.497

cubrimiento llevó a Newton a pensar (erróneamente) que era imposible conseguir una lente (o combinación de lentes) sin este problema (lo que, dicho sea de paso, le llevó a inventar el telescopio reflector). Afortunadamente, es posible resolver este problema con una adecuada combinación de materiales, aunque no para todas las frecuencias (los mejores sistemas actuales lo consiguen para las frecuencias del azul, del rojo y del verde, y algunos también del violeta). La Figura 21.10 aclara este punto.

Los dos tipos de vidrio que aparecen en la Figura 21.10, **flint** y **crown**, tienen gran relevancia en la fabricación de dispositivos ópticos. Los *vidrios flint* son vidrios de sílice con NaO, K_2O y PbO, mientras que los *vidrios crown* son, por lo general, vidrios de sílice con B_2O_3 y óxidos alcalinos, entre los que habitualmente se encuentra un 10 % de K_2O. Los vidrios *flint* se obtuvieron inicialmente añadiendo al vidrio cantidades variables de óxido de plomo, si bien, en la actualidad, se prefieren otros óxidos, como el TiO_2 o ZrO_2, que generan menos problemas de contaminación en la fabricación y posterior reciclado del vidrio. No obstante, las mismas propiedades ópticas pueden obtenerse con otras composiciones.

Para definir el tipo de vidrio, se introduce el llamado **número de Abbe**[6], V, una magnitud que cuantifica el poder de un material para descomponer cromáticamente la luz visible, y que se define como:

$$V = \frac{n_{amarillo} - 1}{n_{azul} - n_{rojo}} \qquad (21.12)$$

siendo n el índice de refracción del vidrio para las frecuencias de los colores indicados[7]. Un alto valor de V indica un bajo poder de descomposición cromática de la luz y, por tanto, una baja aberración cromática.

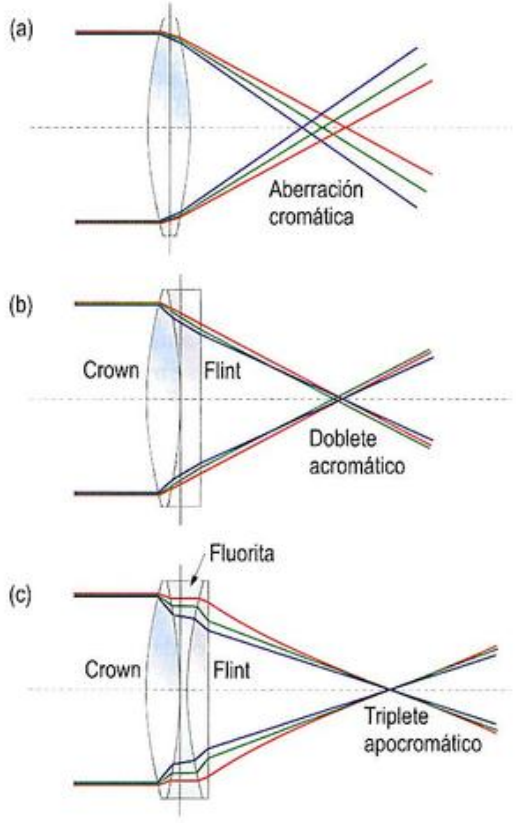


Figura 21.10. (a) Aberración cromática de una lente fabricada con un vidrio común. (b) Sistema compuesto de dos lentes, cada una de un tipo diferente de vidrio (uno *crown* y otro *flint*), que consigue hacer converger en un mismo punto los haces rojo y azul (*doblete acromático*). (c) Sistema compuesto por tres lentes (vidrio *crown*, fluorita y vidrio *flint*) que consigue hacer converger en un mismo punto los haces rojo, verde y azul (*triplete apocromático*).

[6] En honor al investigador alemán que, en 1886, lo definió y fue el primero en construir sistemas acromáticos y apocromáticos.

[7] Para ser rigurosos, hay que definir qué se entiende en este caso por *amarillo*, *azul* y *rojo*. Pues bien, *amarillo*: $\lambda = 5\,875.618$ Å y $\upsilon = 5.11 \cdot 10^{14}$ Hz, *azul*: $\lambda = 4\,861.327$ Å y $\upsilon = 6.17 \cdot 10^{14}$ Hz y *rojo*: $\lambda = 6\,562.816$ Å y $\upsilon = 4.57 \cdot 10^{14}$ Hz.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

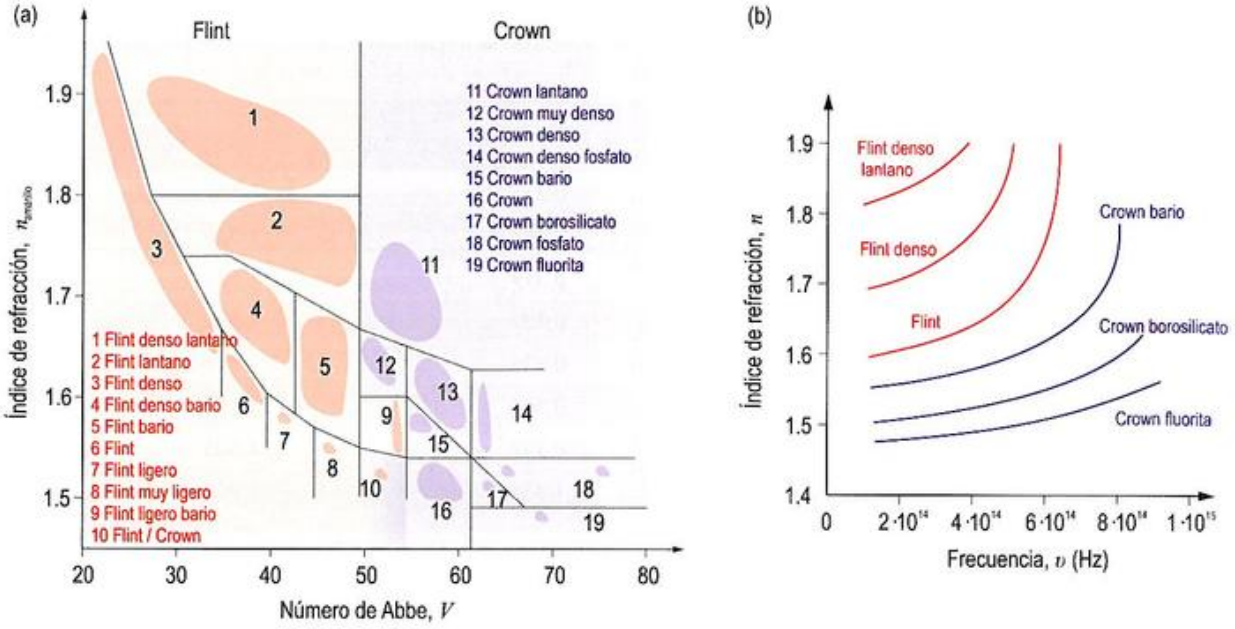


Figura 21.11. (a) Clasificación entre vidrios *flint* y *crown* en función del número de Abbe y del índice de refracción $n_{amarillo}$. Las zonas de color más intenso representan a los materiales más habituales. (b) Índice de refracción frente a la frecuencia para varios cristales ópticos importantes.

Pues bien, simplificadamente, puede decirse que los vidrios con $V > 50$ poseen bajo poder de descomposición, que es lo que caracteriza a los *crown*, y los de $V < 50$ son vidrios de alto poder de descomposición, como los *flint*, aunque la división no es tan exacta, como demuestra la Figura 21.11.

Así pues, los objetos transparentes con la adecuada geometría son capaces de provocar la descomposición de la luz; es la razón por la que las gotas de lluvia son responsables de la formación del arco iris. No obstante, la descomposición cromática también puede conseguirse mediante una *rejilla de difracción*. A este efecto se debe el fenómeno que explica la iridiscencia de los CD y de la perlita de los aceros[k].

Anisotropía óptica

Aun cuando nos restrinjamos a una sola frecuencia, hablar de un único índice de refracción para cada material equivale a suponerlo homogéneo e isótropo, lo que significa que la velocidad de propagación de una onda electromagnética en ese medio es independiente de la dirección en la que se propague. Así ocurre con los materiales amorfos, y más o menos con los policristalinos o con los monocristalinos de alta simetría (los de celdillas cúbicas). Los monocristales de baja simetría serán altamente anisótropos, por lo que los índices de refracción variarán dependiendo de la dirección cristalográfica que se considere (en general, n será mayor a lo largo de aquellas direcciones que tengan mayor concentración atómica lineal, dada la mayor interacción de la luz con los átomos de la estructura y, por consiguiente, menor velocidad de propagación). Esta anisotropía es la causa de fenómenos como la llamada **birrefringencia** o **doble refracción** (Figura 21.12). El fenómeno puede explicarse suponiendo que el haz incidente se divide en dos rayos: uno, llamado *ordinario*, que obedece las leyes normales de la refracción, y otro, llamado *extraordinario*, que se propaga con velocidad variable[l]. Este fenómeno depende enteramente de la estructura cristalina (de sus simetrías) y no de la composición del material. Por ejemplo, la sílice (SiO_2) es birrefringente en la variedad cristalina de cuarzo, pero no cuando es vítrea.

Muchos materiales que normalmente son ópticamente isótropos se vuelven anisótropos cuando se someten a esfuerzos mecánicos o a intensos campos eléctricos o magnéticos estáticos. En todos los casos, la anisotropía de estos materiales se debe a la reorientación parcial de sus átomos o

[k] Una rejilla de difracción consiste en un gran número de líneas opacas muy finas, todas ellas paralelas y trazadas sobre un fondo transparente (o reflectante). Estas líneas opacas son lo bastante finas como para que incluso las ondas luminosas (de longitud de onda muy pequeña), al pasar por las regiones transparentes vecinas, puedan rodearlas un poco. Este es el fenómeno que se denomina *difracción*. Sucede que no todas las longitudes de onda se difractan en igual grado (cuanto mayor sea la longitud de onda, más intensa será la difracción). La luz roja es la que más se difracta y la violeta, la que menos. El resultado de esta diferente sensibilidad a la difracción es una descomposición cromática similar a la provocada por un prisma de refracción, si bien, en este caso, los efectos sobre los extremos rojo y violeta se invierten, refractando menos el rojo y más el violeta.

[l] Aunque el concepto de *polarización óptica* se explicará en el Apartado 21.6, puede adelantarse aquí que los rayos ordinarios y extraordinarios tienen polarizaciones mutuamente perpendiculares.

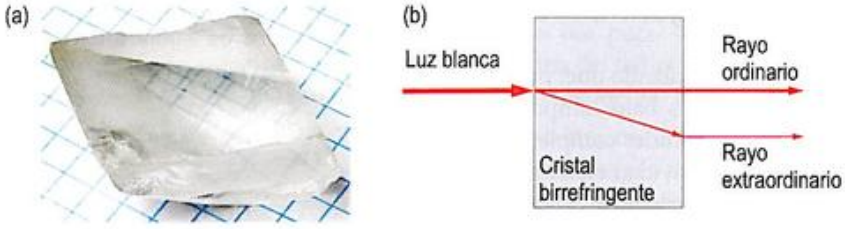


Figura 21.12. (a) Birrefringencia de un cristal de calcita donde se observa que la imagen que puede verse a través de él aparece desdoblada. (b) Explicación del fenómeno basado en el desdoblamiento del haz incidente en dos rayos, que se denominan *ordinario* y *extraordinario* (imagen (a) de APN MJM, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Crystal_on_graph_paper.jpg).

moléculas constituyentes, causada por esfuerzos mecánicos o la acción de los campos. Este tipo de anisotropía, que se denomina *inducida*, resulta útil, por ejemplo, para analizar el comportamiento de materiales sometidos a esfuerzos de tracción o compresión, y es conocida como **fotoelasticidad** (Figura 21.13). Algo similar sucede con el denominado **efecto Kerr electroóptico**, descubierto por John Kerr en 1875, y que consiste en la inducción de birrefringencia en un material por aplicación de un campo eléctrico exterior.

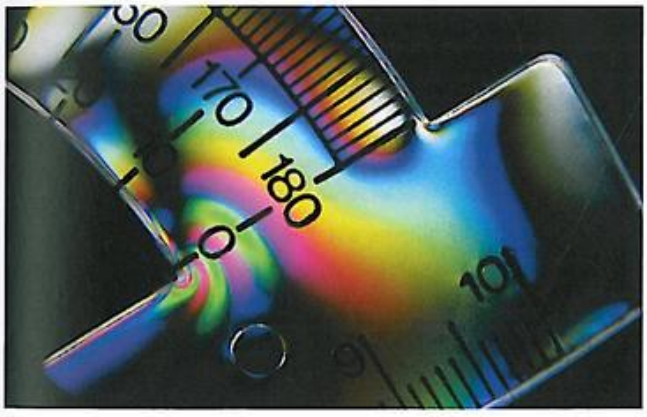


Figura 21.13. Los esfuerzos residuales en material plástico producen fotoelasticidad, que puede ser revelada con ayuda de polarizadores (imagen de Nevit Dilmen, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Plastic_Protractor_Polarized_05375.jpg).

El origen de la anisotropía óptica proviene del hecho de que la polarizabilidad del medio no es la misma en todas las direcciones. Si la polarizabilidad es anisótropa, también lo será la constante dieléctrica y, por ende, también el índice de refracción. Para los materiales cristalinos, se definen los denominados *índices de refracción principales*, que se designan como n_1, n_2 y n_3 y que están referidos a las tres direcciones axiales de la celdilla unidad del cristal. En materiales isótropos, todas las direcciones tienen la misma polarizabilidad, por lo que los tres índices de refracción principales son iguales, $n_1 = n_2 = n_3$, es decir, el índice de refracción es el mismo en las todas las direcciones. Para monocristales, esto solo se cumple en los cúbicos, debido a su alta simetría. Son también isótropos los materiales policristalinos, en los que las diferentes orientaciones cristalográficas se promedian, y, por supuesto, los materiales amorfos.

Cuando dos de los índices de refracción principales son iguales, por ejemplo $n_2 = n_3$, la dirección correspondiente al otro índice, n_1, se conoce como *eje óptico*, por tratarse de un eje de simetría del cristal a lo largo del cual solo hay una única velocidad de propagación, sea cual sea la dirección transversal de oscilación de la onda; es decir, la luz que se propaga según la dirección del eje óptico presenta un comportamiento isótropo (aunque el material no lo sea para cualquier otra dirección). Esta es la razón por la que estos cristales se denominan *uniaxiales*. Son cristales uniaxiales los correspondientes a los sistemas cristalinos *trigonal*, *hexagonal* y *tetragonal*.

En aquellos materiales en los que los tres índices son diferentes, puede demostrarse que existen dos direcciones privilegiadas para las cuales las velocidades de propagación son iguales y se conocen también como ejes ópticos. Estos cristales se conocen como *biaxiales* y poseen algunos de los sistemas cristalinos siguientes: *ortorrómbico*, *monoclínico* o *triclínico*.

En la Tabla 21.3, se recogen los principales índices de refracción de algunos materiales uniaxiales y biaxiales.

Tabla 21.3. Índices de refracción principales de algunos materiales seleccionados.

Material	n_1	n_2	n_3
Uniaxiales			
Apatita	1.6417	1.6461	1.6461
Calcita	1.4864	1.6583	1.6583
Cuarzo	1.5533	1.5422	1.5422
Zirconio	1.9682	1.9239	1.9239
Biaxiales			
Aragonita	1.5301	1.6816	1.6859
Mica	1.5692	1.6049	1.6117
Topacio	1.6155	1.6181	1.6250
Yeso	1.5206	1.5227	1.5297

© Ediciones Paraninfo

21.4.3. Extinción o amortiguamiento

En capítulos previos, hemos venido señalando que, para describir las propiedades de los materiales bajo campos alternos, se hacía necesario el uso de magnitudes complejas. Así, en el Capítulo 17, se habló de conductividad eléctrica compleja; en el Capítulo 19, de la constante dieléctrica compleja, y, en el Capítulo 20, de permeabilidad magnética compleja. En todos los casos mencionados, el carácter complejo indicaba una misma cosa: *la respuesta del material está desfasada respecto de la excitación*.

Análogamente, para la descripción general de las propiedades ópticas de los materiales, se ha de admitir un índice de refracción complejo, lo cual no debe resultar extraño, puesto que las componentes eléctrica y magnética de una onda electromagnética no dejan de ser campos fluctuantes. De este modo, introduciremos el índice de refracción complejo, $\tilde{n}$, por medio de:

$$\tilde{n} = n - i\kappa \qquad (21.13)$$

Llamaremos *índice de refracción* (el mismo del que hemos venido hablándo hasta ahora) a la parte real de $\tilde{n}$ (y se denotará por n), e *índice de amortiguamiento* o *de extinción* a la parte imaginaria (que se denotará por κ)[10]. La Tabla 21.4 recoge los valores de n y de κ para algunos materiales seleccionados. No es de extrañar que el índice de amortiguamiento de los materiales metálicos para las frecuencias visibles sea mucho mayor que el del resto de materiales de la tabla, pues los materiales metálicos son perfectamente opacos a estas frecuencias.

El estudio de la propagación de una onda electromagnética de frecuencia υ a través de un medio de constante dieléctrica ε_r, permeabilidad magnética relativa μ_r y conductividad eléctrica σ, permite obtener (Nota 21.3) la siguiente relación:

$$\tilde{n} = \sqrt{\mu_r\left(\varepsilon_r - i\frac{\sigma}{2\pi\upsilon\varepsilon_0}\right)} \qquad (21.14)$$

(Nótese el carácter complejo de $\tilde{n}$ debido a la presencia de la unidad imaginaria i). Esta ecuación pone en evidencia que las Expresiones en (21.10) y (21.11) solo son válidas en el caso de que el material por el que se propaga la onda luminosa sea perfectamente aislante, esto es, $\sigma = 0$. Vea la Nota 21.3 si desea conocer a qué ecuaciones da lugar la Expresión (21.14) cuando las magnitudes implicadas (μ_r, ε_r y σ) tienen carácter complejo, como requieren muchos materiales.

[10] En algunos libros, la parte imaginaria del índice de refracción complejo (n'' o κ) recibe el nombre de *coeficiente de absorción*, pero no seguiremos esta designación porque genera confusión. El proceso de absorción no implica necesariamente amortiguamiento (debilitamiento) de la intensidad luminosa, de hecho, el proceso de transmisión siempre involucra absorción y reemisión posterior.

Tabla 21.4. Componentes real e imaginaria del índice de refracción complejo de algunos materiales seleccionados (medidos para una frecuencia de $5.09 \cdot 10^{14}$ Hz).

Material	n	κ
Metálicos		
Aluminio	1.20	7.06
Cobre	0.48	2.79
Oro	0.26	2.96
Plata	0.12	3.65
Cerámicos		
Alúmina	1.76	$\sim 10^{-7}$
Arseniuro de galio	3.94	0.24
Cuarzo	1.55	$\sim 10^{-7}$
Silicio	3.94	0.03
Vidrio de sílice	1.46	$\sim 10^{-7}$
Vidrio *flint* denso	1.75	$\sim 10^{-7}$
Vidrio sódico-cálcico	1.51	$\sim 10^{-7}$
Poliméricos		
Poliestireno	1.60	$\sim 10^{-7}$
Polietileno	1.51	$\sim 10^{-7}$
Politetrafluoretileno	1.35	$\sim 10^{-7}$
Moleculares		
Agua	1.33	$7.98 \cdot 10^{-9}$
Benceno	1.50	$\sim 10^{-7}$
Etanol	1.36	$\sim 10^{-7}$
Glicerina	1.47	$\sim 10^{-7}$
Tetracloruro de carbono	1.46	$\sim 10^{-7}$

Ejercicio resuelto 21.1

Mediante medidas ópticas con luz de $5.09 \cdot 10^{14}$ Hz, se han determinado los índices de refracción y de amortiguamiento (extinción) de una muestra de cobre a temperatura ambiente, y han resultado ser 0.48 y 2.79, respectivamente. Considerando un modelo de material no magnético ($\mu_r = 1$), con conductividad eléctrica σ y constante dieléctrica ε_r, determine el valor de la conductividad eléctrica de dicho material. Compare el resultado obtenido con la conductividad eléctrica determinada mediante medidas de resistencia eléctrica a temperatura ambiente y corriente continua ($\sigma = 5.99 \cdot 10^7$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$). Razone a qué es debida la discrepancia.

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ $A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$.

Ejercicio resuelto 21.2

Relacione los índices de refracción y extinción con las componentes de la constante dieléctrica de un material:

a) Que puede suponerse un aislante perfecto.

b) Que tiene una conductividad eléctrica σ. Introduzca una constante dieléctrica generalizada, $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$, tal que la Expresión (21.14) se reduzca a $\tilde{n} = \sqrt{\mu_r \tilde{\epsilon}_r}$ (*relación de Maxwell generalizada*).

Lo que debe preocuparnos ahora es ¿qué sentido tiene el carácter complejo del índice de refracción? Supongamos una onda electromagnética con frecuencia υ propagándose a lo largo de la dirección Z a través de un material cuyo índice de refracción complejo es $\tilde{n}$. Si la onda es plana y la componente eléctrica varía en la dirección X, entonces, puede describirse por medio de la expresión[11]:

$$\tilde{\mathcal{E}}_x = \mathcal{E}_{0x} \exp\left(i2\pi\upsilon\left(t - \frac{(n - i\kappa)}{c} z\right)\right) \qquad (21.15a)$$

que puede reescribirse en la forma:

$$\tilde{\mathcal{E}}_x(z,t) = \underbrace{\mathcal{E}_{0x} \exp\left(-\frac{2\pi\upsilon\kappa z}{c}\right)}_{\textit{amplitud amortiguada}} \cdot \underbrace{\exp\left(i2\pi\upsilon\left(t - \frac{nz}{c}\right)\right)}_{\textit{onda no amortiguada}} \qquad (21.15b)$$

lo que representa una onda cuya amplitud decae exponencialmente con el aumento de la distancia recorrida (z), esto es, una *onda amortiguada*, Figura 21.14.

[11] Una onda plana que se propaga a lo largo de la dirección Z con velocidad v puede expresarse como: $y(z,t) = y_0 \cdot \cos(2\pi\upsilon(t - z/v))$. Pero, como los cálculos se hacen más sencillos empleando exponenciales, la onda puede expresarse como $y(z,t) = y_0 \cdot \exp(i2\pi\upsilon(t - z/v))$, basándonos en la propiedad según la cual: $\exp(ix) = \cos(x) - i\,\mathrm{sen}(x)$.

El factor de amortiguamiento corresponde al producto $2\pi\upsilon\kappa/c$. Así pues, se comprueba claramente que la parte imaginaria del índice de refracción, κ, está asociada a una disipación (extinción) de parte de la energía que porta la onda.

Por definición, la denominada **intensidad de la luz** o **irradiancia** resulta ser proporcional al cuadrado de la amplitud de la componente eléctrica (o magnética) de la onda electromagnética. De la Expresión (21.15b) se sigue que el cuadrado de la amplitud viene dado por $\mathcal{E}_{0x}^2 \cdot [\exp(-2\pi\upsilon\kappa z/c)]^2 = \mathcal{E}_{0x}^2 \cdot \exp(-4\pi\upsilon\kappa z/c)$. De este modo, la intensidad de la onda luminosa transmitida a través del medio, I_T, decrece de modo exponencial con la distancia z recorrida por la luz:

$$I_T(z) = I_0' \exp(-\beta z) \qquad (21.16)$$

donde I_0' es la intensidad de la radiación incidente no reflejada, z es la distancia medida desde la superficie donde incide la radiación hacia el interior del material y β es el denominado **coeficiente de amortiguamiento** o **extinción** (en m^{-1}) característico de cada material, tal que:

$$\beta = \frac{4\pi\upsilon\kappa}{c} \qquad (21.17)$$

Se define la **profundidad de penetración característica**, d, como la distancia a la que la intensidad de la onda de luz que viaja a través de un material se ha reducido en un 37 % ($= 1/e$) de su valor original, es decir, cuando:

$$\frac{I_T}{I_0'} = \frac{1}{e} = e^{-1} \qquad (21.18)$$

Al compararla con la Expresión (21.16) para $z = d$, es fácil concluir que

$$d = \beta^{-1} \qquad (21.19)$$

Figura 21.14. Disminución exponencial de la amplitud de la radiación electromagnética en materiales ópticamente densos.

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 21.3

Demuestre que si sobre la cara frontal de una muestra de espesor l, reflectividad R y coeficiente de extinción β, incide un rayo de intensidad I_0, la intensidad del haz que sale de la cara opuesta (I_T) puede calcularse mediante la expresión $I_T = I_0(1 - R)^2 \exp(-\beta l)$.

Ejercicio resuelto 21.4

Se ha cuantificado que cuando se ilumina una película fina de cierto material con luz amarilla ($5.09 \cdot 10^{14}$ Hz), la intensidad que logra atravesarla representa solo el 20 % de la incidente. Sabiendo que el índice de extinción del material es igual a 3, calcule:

a) El espesor de la muestra.

b) La penetración característica de esa frecuencia en dicho material.

La Tabla 21.5 recoge los valores experimentales de β y d de algunos materiales seleccionados obtenidos mediante luz amarilla ($\upsilon = 5.09 \cdot 10^{14}$ Hz).

En el rango de la luz visible, el valor promedio de β resulta ser de 2.98 m^{-1} para el agua. Se trata de un valor muy bajo, por lo que puede decirse que el agua es un buen transmisor de la luz. Los metales, por el contrario, son mucho más absorbentes y β puede tomar valores del orden de 10^8 m^{-1}. Esto significa que el haz transmitido acaba absorbiéndose en su totalidad en una capa externa muy delgada de la muestra, generalmente inferior a 50 nm. Tan extraordinario poder de absorción es la razón por la que solo las películas metálicas de espesor inferior a 50 nm son capaces de transmitir la luz visible (Figura 21.15). La energía luminosa absorbida puede convertirse en energía térmica (extinción) o ser devuelta de nuevo en forma de energía luminosa. En el caso de los metales, sucede que la mayor parte de la energía absorbida es inmediatamente devuelta en forma de luz visible (reflexión).

Figura 21.15. Las metalizaciones que recubren el interior de algunos envases y ciertas gafas de sol semiespejadas son tan finas que solo permiten el paso de una fracción de luz (la otra es reflejada).

Tabla 21.5. Parte imaginaria del índice de refracción, coeficiente de amortiguamiento y profundidad de penetración característica obtenidos para una $\upsilon = 5.09 \cdot 10^{14}$ Hz, de algunos materiales seleccionados.

Material	k	β (m^{-1})	d (m)
Metálicos			
Aluminio	7.060	$1.51 \cdot 10^8$	$6.62 \cdot 10^{-9}$
Cobre	2.79	$5.97 \cdot 10^7$	$1.67 \cdot 10^{-8}$
Oro	2.96	$6.31 \cdot 10^7$	$1.58 \cdot 10^{-8}$
Plata	3.65	$7.78 \cdot 10^7$	$1.28 \cdot 10^{-8}$
Cerámicos			
Alúmina	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Arseniuro de galio	0.242	$5.16 \cdot 10^6$	$1.94 \cdot 10^{-7}$
Cuarzo	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Silicio	0.025	$6.40 \cdot 10^5$	$1.56 \cdot 10^{-6}$
Vidrio de sílice	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Vidrio *flint* denso	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Vidrio sódico-cálcico	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Poliméricos			
Poliestireno	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Polietileno	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Politetrafluoretileno	$\sim 10^{-7}$	2.13	0.469
Moleculares			
Agua	$1.4 \cdot 10^{-7}$	2.98	0.335
Benceno	$\sim 10^{-7}$	-	-
Etanol	$\sim 10^{-7}$	-	-
Glicerina	$\sim 10^{-7}$	-	-
Tetracloruro de carbono	$\sim 10^{-7}$	-	-

Desde el modelo corpuscular de la luz, el coeficiente de extinción o amortiguamiento, β, necesita ser reinterpretado. Se redefine el **coeficiente de extinción** como *la probabilidad de que la energía de un fotón sea extinguida (esto es, absorbida y no devuelta en forma de energía luminica) por una muestra de material de espesor unitario*. A menudo, se utiliza un concepto relacionado, que puede denominarse **coeficiente de absorción**, y que se define como *la probabilidad de que la energía de un fotón sea absorbida por una muestra de material de espesor unitario, sin preocuparse de si esta energía será o no devuelta en forma lumínica*. Así entendido, el *coeficiente de absorción*, que se designará por α, viene a ser como el inverso del *recorrido libre medio* para el fotón. Como la extinción implica absorción previa, se adoptará para el coeficiente de absorción una definición idéntica a la del coeficiente β, de modo que:

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \qquad (21.20)$$

Dado que, en la mayoría de las situaciones, solo interesará la capacidad de absorción, sin importar si esta fracción de energía es devuelta o no en forma de radiación, nos referiremos a α más frecuentemente que a β.

21.4.4. Color por transmisión y translucidez

La transparencia y opacidad son conceptos fuertemente dependientes de la frecuencia. Aun así, pueden hacerse algunas afirmaciones con carácter general. Todos los materiales —conductores, semiconductores y aislantes— son capaces de extinguir las radiaciones con frecuencias por debajo del infrarrojo (IR). En cambio, todos son transparentes para frecuencias más allá del ultravioleta (UV), esto es, para los rayos X y los rayos γ. La situación es más compleja para el rango visible. La Figura 21.16 muestra el espectro de extinción típico de un vidrio sódico-cálcico coloreado.

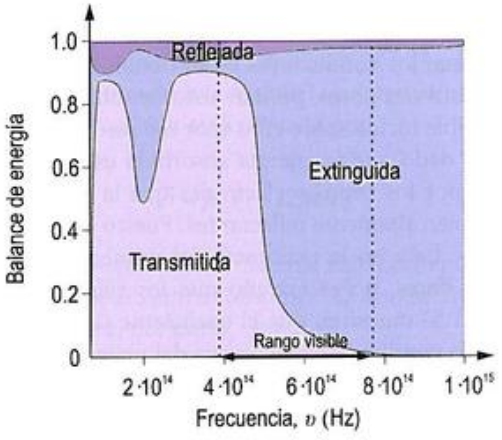


Figura 21.16. Balance de energía luminosa en un vidrio de color verdoso, en función de la frecuencia de la radiación incidente.

Una importante consecuencia de la extinción selectiva que tiene lugar en los materiales es su color. Para los materiales transparentes, el color que se observa depende de la distribución de frecuencias que forman el haz reflejado o transmitido. Las frecuencias extinguidas en el material estarán ausentes en el haz transmitido, que no será blanco, sino coloreado (Figura 21.17). Por ejemplo, si en la fracción transmitida la proporción de azul está mermada, el haz saliente mostrará una coloración amarillo-anaranjada. Si la extinción, en cambio, es uniforme en todas las frecuencias del rango visible, el material parecerá incoloro.

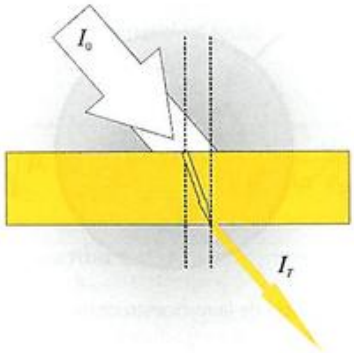


Figura 21.17. Un objeto debe su color a la luz que lo ilumina. Si la radiación es blanca, un objeto transparente en el que se extingan las frecuencias correspondientes al azul, se verá de color amarillo-naranja porque solo transmite las frecuencias en dicho rango.

El grado de transparencia o translucidez de algunos materiales intrínsecamente transparentes depende también, en buena medida, de su microestructura interna. Muchos materiales dieléctricos que son intrínsecamente transparentes pueden convertirse en translúcidos, o incluso en opacos, debido a refracciones y reflexiones internas. Estas son siempre provocadas por la existencia de gradientes en el índice de refracción. El haz transmitido se hace difuso debido a las múltiples dispersiones y refracciones que sufre en su recorrido (Figura 21.18). Si nada del haz incidente logra atravesar el material, este aparecerá completamente opaco. Así pues, el coeficiente de extinción β de los materiales transparentes depende fuertemente de la microestructura del material.

La dispersión interna puede deberse a varias causas. Por ejemplo, un material ópticamente anisótropo poseerá un índice de refracción variable con la dirección considerada: puede ser transparente, cuando se encuentra en forma monocristalina, translúcido, cuando es policristalino. Dado que en un material policristalino dos granos contiguos no tienen la misma orientación cristalográfica, y de esta depende el índice de refracción, cuando un rayo atraviesa un límite de grano es como si pasara de un medio a otro diferente, produciéndose refracción. Una situación parecida se presenta en materiales bifásicos con una fase finamente dispersa dentro de la otra. De nuevo, se produce dispersión del rayo debido a la diferencia de valores del índice de refracción en las dos fases: cuanto mayor es la diferencia, más eficaz resulta la dispersión. Esta segunda fase bien pudiera tratarse de pequeños poros, uniformemente distribuidos, creados durante el proceso de fabricación. Los poros también actúan como dispersores de luz. Un caso parecido también se presenta cuando en el seno de una matriz amorfa se distribuyen pequeñas regiones cristalinas. Tal es el caso, como sabemos, de muchos materiales poliméricos con carácter semicristalino. Se ha comprobado que existe una relación directa entre el grado de translucidez y el de cristalinidad. En los límites entre

© Ediciones Paraninfo

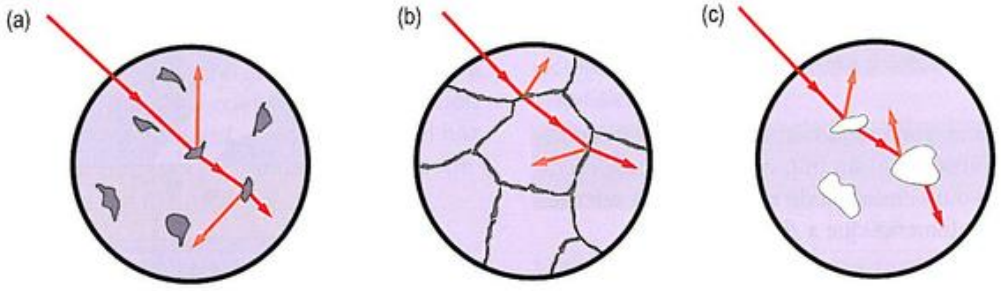


Figura 21.18. Influencia de la microestructura interna en la translucidez del material: (a) dispersión debida a pequeñas inclusiones, (b) dispersión debida al carácter policristalino y (c) dispersión provocada por los poros presentes en el material.

regiones amorfas y cristalinas, ocurren dispersiones de la luz visible, como siempre, a causa de la diferencia de índices de refracción. En las muestras altamente cristalinas, el grado de dispersión es elevado y se comportan como translúcidas y, a veces, como opacas. Los materiales poliméricos muy amorfos son completamente transparentes.

21.4.5. Mecanismos de absorción y reemisión

La descripción de los mecanismos de absorción y reemisión de luz que permiten la transmisión de la luz a través de los materiales puede hacerse desde dos puntos de vista aparentemente diferentes, aunque convergentes en muchos sentidos: la concepción clásica y la cuántica.

Ciertamente la descripción cuántica es más profunda, pues logra explicar los mismos fenómenos que los modelos clásicos y algunos otros inexplicables clásicamente. Aquí abordaremos, sucintamente, ambas descripciones.

Modelos clásicos

Los modelos clásicos parten del concepto de luz como radiación electromagnética y asume que los materiales son capaces de absorber y reemitir luz gracias a que sus partículas cargadas (especialmente sus electrones, ya sean libres o ligados), cuando son alcanzadas por dicha radiación, comienzan a vibrar. Como esta vibración requiere energía, esto representa un mecanismo de absorción de energía. Ahora bien, de acuerdo con las ecuaciones de Maxwell, toda partícula cargada sometida a aceleración (y las partículas vibrantes lo están) tiene que radiar energía electromagnética, lo que constituye el mecanismo de reemisión.

Según dijimos en el apartado anterior, la mayoría de los materiales sólidos son transparentes para frecuencias más allá del rango ultravioleta y opacos para frecuencias por debajo del infrarrojo. En el rango visible, el comportamiento es ciertamente muy dispar. Las frecuencias en el rango del infrarrojo representan, como mucho, unos 385 billones de fluctuaciones por segundo. Aunque la cifra puede parecer elevada, los propios átomos del material, unidos fuertemente unos a otros mediante enlaces —piénsese en un modelo de bolas y muelles—, pueden vibrar absorbiendo la energía incidente y actuando como un todo. Así pues, cualquier radiación de frecuencia en este rango será captada e incrementará la energía térmica vibratoria de la estructura, es decir, su temperatura. Pero, para las frecuencias en el rango del visible, que representan de unos 385 a 770 billones de fluctuaciones por segundo, solo una partícula de masa mucho menor que la de los átomos podría seguir tan endiablado ritmo. Los electrones sí son capaces de conseguirlo.

Dado que los conductores están dotados de gran cantidad de electrones libres, podrán absorber cuanta energía lumínica visible incida sobre ellos (por eso son completamente opacos) y, dado que la energía absorbida es eficientemente reemitida por los propios electrones que la han absorbido, serán también altamente reflectantes. Puesto que todo el mecanismo se basa en la existencia del número suficiente de electrones libres, no es extraño que los cálculos (Ejercicio resuelto 21.5) muestren que el coeficiente de absorción depende de la conductividad eléctrica del material a través de:

$$\alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 c n} \qquad (21.21)$$

siendo c la velocidad de la luz en el vacío y n, el índice de refracción del medio.

Ejercicio resuelto 21.5

Asumiendo que el coeficiente de absorción, α, se puede calcular a través de la Expresión (21.20) y suponiendo un material cuyo comportamiento óptico se modela a través de la Expresión (21.14), en la que los parámetros ε_r y σ son reales y $\mu_r = 1$, demuestre que el coeficiente de absorción viene dado por la Expresión (21.21).

Esta opacidad proporcionada por las oscilaciones electrónicas tiene un límite. Para frecuencias superiores a cierta frecuencia umbral, característica de cada material, ni siquiera los electrones libres podrán seguir las fluctuaciones del campo y la radiación no podrá ser absorbida, por lo que la onda seguirá propagándose a través del material, que resultaría ser transparente para esas frecuencias. Puede demostrarse que la frecuencia umbral es proporcional a $\sqrt{n_e}$, siendo n_e la concentración de electrones libres[12]. En el caso de los materiales metálicos, la frecuencia umbral se sitúa, en general, en la mitad del rango ultravioleta, así que estos resultan ser opacos a toda la radiación electromagnética desde las ondas de radiofrecuencia hasta aproximadamente la mitad de las ondas ultravioletas, pasando por el infrarrojo y el visible. Los metales son transparentes, sin embargo, a las radiaciones de frecuencias superiores, como los rayos X y los rayos γ.

Modelo de Drude

Es posible calcular la frecuencia umbral antes mencionada mediante el sencillo modelo de Drude. Como se explicó en el Capítulo 17, Drude postuló que los electrones de valencia de un conductor podían ser considerados como libres, es decir, que podían suponerse desligados de sus respectivos átomos. De acuerdo con Drude, cuando un haz de luz incide sobre un metal, la componente eléctrica de la radiación lumínica somete a dichos electrones libres a un movimiento oscilante. De acuerdo con la Expresión (17.34), la resistividad eléctrica de un conductor por el que circula una corriente alterna de frecuencia υ viene dada por:

$$\tilde{\rho} = \rho_{cc}(1 + i2\pi\upsilon\tau) \qquad (21.22)$$

siendo ρ_{cc} la resistividad del material bajo corriente continua y τ el tiempo medio entre colisiones. La conductividad eléctrica se expresará, por tanto, como:

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_{cc}}{1 + i2\pi\upsilon\tau} \qquad (21.23)$$

donde σ_{cc} es la conductividad del material bajo corriente continua. Las frecuencias de las radiaciones electromagnéticas que tienen interés (más altas que la umbral) son extremadamente altas, de modo que, $\upsilon\tau \gg 1$. En este caso:

$$\tilde{\sigma} \approx \frac{\sigma_{cc}}{i2\pi\upsilon\tau} \qquad (21.24)$$

considerando la Expresión (21.24) y que $\varepsilon_r = 1$ (el comportamiento dieléctrico del metal es igual al del vacío), la Expresión (21.14) se expresará como:

$$\tilde{n} = \sqrt{\mu_r - i\frac{\mu_r\sigma}{2\pi\upsilon\varepsilon_0}} \approx \sqrt{\mu_r}\sqrt{1 - \frac{\sigma_{cc}}{4\pi^2\varepsilon_0\tau\upsilon^2}} \qquad (21.25)$$

que podemos reescribir como:

$$\tilde{n} = \sqrt{\mu_r}\sqrt{1 - \frac{\upsilon_p^2}{\upsilon^2}} \qquad (21.26)$$

donde:

$$\upsilon_p^2 = \frac{\sigma_{cc}}{4\pi^2\varepsilon_0\tau} \qquad (21.27)$$

(Observe que, de acuerdo con la Expresión (17.10), $\sigma_{cc} \propto n_e$, entonces, $\upsilon_p \propto \sqrt{n_e}$, conforme a lo anteriormente indicado).

La Expresión (21.26) conduce a una sorprendente conclusión: si $\upsilon < \upsilon_p$, entonces $\tilde{n}$ resulta ser una magnitud compleja imaginaria pura, lo que quiere decir que no hay propagación; en cambio, si $\upsilon > \upsilon_p$, entonces $\tilde{n}$ es real, esto es, carece de parte imaginaria, lo que significa que la onda que se propaga a través de dicho material no sufre extinción. Esta es la razón por la que υ_p recibe el nombre de *frecuencia umbral* o *de corte*, aunque también se denomina *frecuencia de plasma* (de ahí el subíndice p). Esta frecuencia de plasma representa la frecuencia a la que se producen vibraciones colectivas de los electrones libres y es una variable típica de ese cuarto estado de la materia que se denomina *plasma*.

Así pues, en el caso de que $\upsilon > \upsilon_p$, $\alpha = 4\pi\upsilon k_c/c = 0$ puesto que $k_c = 0$. En el caso de que $\upsilon < \upsilon_p$, entonces, un sencillo cálculo conduce a[13] $k_c = \sqrt{\mu_r}\sqrt{\upsilon_p^2/\upsilon^2 - 1}$, por lo que el coeficiente de absorción vendrá dado por:

$$\alpha = \frac{4\pi\upsilon}{c}\sqrt{\mu_r}\sqrt{\frac{\upsilon_p^2}{\upsilon^2} - 1} \qquad (21.28)$$

El aparato matemático se complica un poco si no se considera la aproximación realizada en la Expresión (21.24). Vea la Nota 21.4 si desea conocer las expresiones obtenidas sin dicha aproximación, para las dependencias con la frecuencia de n, k_c y α en un material conductor.

[12] En los capítulos anteriores, siempre hemos denominado n a la concentración de electrones libres. Aquí nos referiremos a dicha concentración mediante n_e para evitar la confusión con el índice de refracción que se denota por n (aunque con una tipografía distinta).

[13] Piense que la Expresión (21.26) proviene de esta otra: $\tilde{n}^2 = -\mu_r(1 - \upsilon_p^2/\upsilon^2)$, que podemos reescribir como $\tilde{n}^2 = -\mu_r(\upsilon_p^2/\upsilon^2 - 1)$. Tomando ahora la raíz cuadrada (para quedarnos con el valor negativo porque es el que tiene interés debido a la definición de $\tilde{n} = n - ik_c$), resulta que $\tilde{n} = i\sqrt{\mu_r}\sqrt{\upsilon_p^2/\upsilon^2 - 1}$, de donde $k_c = \sqrt{\mu_r}\sqrt{\upsilon_p^2/\upsilon^2 - 1}$.

© Ediciones Paraninfo

En la Tabla 21.6 se muestran las frecuencias de corte experimentales y teóricas de algunos materiales metálicos. La detección experimental de la frecuencia de corte es simple: se hace un barrido en el que la frecuencia va incrementándose hasta que se comprueba que la luz comienza a transmitirse y ya no es reflejada. Esa es la frecuencia de corte.

Tabla 21.6. Frecuencias de corte experimentales y teóricas de algunos materiales metálicos. Los valores teóricos se han obtenido mediante la Expresión (21.27) considerando valores de τ determinados a partir de medidas eléctricas con corrientes alternas de alta frecuencia.

Material	υ_p (exp.), Hz	υ_p (calc.), Hz
Aluminio	$3.01 \cdot 10^{15}$	$3.13 \cdot 10^{15}$
Cesio	$0.68 \cdot 10^{15}$	$0.94 \cdot 10^{15}$
Litio	$1.94 \cdot 10^{15}$	$1.71 \cdot 10^{15}$
Oro	$1.98 \cdot 10^{15}$	$2.07 \cdot 10^{15}$
Plata	$2.06 \cdot 10^{15}$	$2.18 \cdot 10^{15}$
Potasio	$1.05 \cdot 10^{15}$	$1.09 \cdot 10^{15}$
Rubidio	$0.93 \cdot 10^{15}$	$1.03 \cdot 10^{15}$
Sodio	$1.44 \cdot 10^{15}$	$1.33 \cdot 10^{15}$

Ejercicio resuelto 21.6

Calcule el valor de la frecuencia umbral de los siguientes conductores, de los que se conoce la información:

Metal	m_e^*/m_e	Átomos/m³	Valencia
Ag	0.99	$5.83 \cdot 10^{28}$	1
Al	1.48	$6.01 \cdot 10^{28}$	3
Au	1.1	$5.88 \cdot 10^{28}$	1
Cs	0.83	$9.03 \cdot 10^{27}$	1
Cu	1.01	$8.42 \cdot 10^{28}$	1
K	0.94	$1.40 \cdot 10^{28}$	1
Li	1.28	$4.66 \cdot 10^{28}$	1
Na	1.2	$2.64 \cdot 10^{28}$	1
Rb	0.87	$1.14 \cdot 10^{28}$	1
Zn	0.85	$6.54 \cdot 10^{28}$	2

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ A·s·V⁻¹·m⁻¹, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg y $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C.

Modelo clásico de Lorentz

El modelo de Drude no sirve para describir el comportamiento óptico de los materiales no conductores, pues estos carecen de electrones libres. En un intento por superar esta limitación, Lorentz postuló que también los electrones ligados podían intervenir en la absorción de energía lumínica. Como supusimos en el Capítulo 19, el núcleo de un átomo y su corteza electrónica deformada podían entenderse como un dipolo, cuyo momento dipolar se vería alterado por la acción de campos eléctricos variables (como la componente eléctrica de una onda electromagnética). Así pues, al iluminar un sólido, los dipolos atómicos se verían sometidos a vibraciones forzadas, con cierto amortiguamiento debido a la pérdida de energía por radiación.

En el caso de materiales no conductores ($\sigma = 0$), la constante dieléctrica del material se expresa por medio de la Expresión (19.39a), según la cual:

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j} \qquad (21.29)$$

donde el subíndice j recorría los distintos mecanismos de polarización, las υ_j' representaban frecuencias de resonancia del material, y los coeficientes f_j, la intensidad de cada uno de dichos mecanismos.

Conocida la constante dieléctrica, el índice de refracción se calcula a partir de la Expresión (21.14). En la Nota 21.4, se muestran las dependencias con la frecuencia de los parámetros n, k y α para un material perfectamente aislante ($\sigma = 0$).

Los materiales transparentes incoloros tienen sus frecuencias características fuera de la región visible del espectro. (Por ejemplo, las frecuencias características de los vidrios están por encima de la región visible, en el ultravioleta, donde se vuelven opacos). Para frecuencias alejadas de una frecuencia característica, υ_j', y en el caso de que $\upsilon_j'^2 \gg \upsilon^2$, entonces el denominador de la Expresión (21.29) puede aproximarse por $4\pi^2(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2) + i2\pi\upsilon\gamma_j \approx 4\pi^2\upsilon_j'^2$, que no depende de υ, lo que quiere decir que, en los intervalos de frecuencias comprendidos entre dos frecuencias características, el índice de refracción se mantendrá esencialmente constante.

A medida que υ se aproxima a υ_j', entonces, $(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2)$ disminuye y n aumenta gradualmente con la frecuencia; un comportamiento que se denomina *descomposición cromática normal*. En cambio, al aproximarse υ a υ_j', comenzará a producirse resonancia: la amplitud de vibración aumentará y, debido al amortiguamiento, se producirá una fuerte absorción de energía que se disipará en forma de calor en el material. Cuando $\upsilon = \upsilon_j'$ en la Expresión (21.29), el término de amortiguamiento $(i2\pi\upsilon\gamma_j)$ se volverá dominante. Las regiones próximas a las frecuencias características υ_j' se denominan *bandas de absorción*. Allí $d\tilde{n}/d\upsilon$ es negativo, lo que significa que el índice de refracción disminuye al aumentar υ, un comportamiento que se denomina *descomposición cromática anómala*. Dado que la mayoría de los materiales

presentan bandas de absorción, la calificación de anómala (anormal) no es muy afortunada.

Ejercicio resuelto 21.7

Si bien la Expresión (21.29) es válida para gases, para sustancias más densas como líquidos y sólidos, la relación solo constituye una aproximación, pues en su deducción no se ha tenido en cuenta el hecho de que los átomos sienten el efecto del campo eléctrico de los átomos (dipolos) vecinos. Encuentre una expresión que tenga en cuenta este hecho. (Suponga para ello que el material es perfectamente aislante).

Modelo de Drude-Lorentz

Es obvio que los modelos descritos no pueden ser plenamente satisfactorios, ya que la situación general corresponderá a un material parcialmente dieléctrico y parcialmente conductor. La solución pasa por combinar los modelos de Drude y de Lorentz, de modo que:

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j} \qquad (21.30a)$$

$$\tilde{\sigma} = \frac{\sigma_{cc}}{1 + i2\pi\upsilon\tau} \qquad (21.30b)$$

En la Nota 21.4, también encontrará las dependencias con la frecuencia para n, k y α que se deducen de considerar una material regido por las Expresiones (21.30).

Por último, como ya se adelantó, no solo los electrones (libres o ligados) son capaces de absorber la luz. Para frecuencias infrarrojas, es posible otro mecanismo de absorción que implica vibraciones de los átomos de la red inducidas por la luz. Como sabemos, los átomos no vibran individualmente, sino que interactúan fuertemente con sus vecinos. La interacción de la luz con la red atómica puede describirse matemáticamente de manera muy similar a como se procedió con los electrones ligados. En otras palabras, podrá utilizarse una ecuación similar a la de la Expresión (21.29). El amortiguamiento de las oscilaciones será causado por interacciones de las vibraciones con los defectos del cristal, o con otras vibraciones. Como en todo sistema oscilante, existirá una serie de frecuencias de resonancia υ_j, dependientes de la masa de los átomos y de la fortaleza del enlace que los une. La absorción de la luz será particularmente fuerte con las frecuencias de resonancia, lo que provocará un calentamiento del material.

Consideremos como ejemplo la sílice cristalina en la variedad de cuarzo. Este material es transparente para frecuencias comprendidas entre $7 \cdot 10^{13}$ Hz (IR) y $1.5 \cdot 10^{15}$ Hz (UV). Sin embargo, el cuarzo presenta dos picos de absorción pronunciados: uno, cerca de $1 \cdot 10^{14}$ Hz, y otro, próximo a $2.2 \cdot 10^{14}$ Hz. Estos picos hacen que no sea completamente transparente. En los vidrios de sílice sol-gel desarrollados recientemente, los picos de absorción antes mencionados están prácticamente suprimidos, lo que hace que el material sea transparente desde los $7.5 \cdot 10^{13}$ hasta los $1.9 \cdot 10^{15}$ Hz. Por otro lado, los vidrios sódico-cálcicos tienen un espectro de absorción similar al del cuarzo con la excepción de que la frecuencia de corte en el UV está situada en los $7.9 \cdot 10^{14}$ Hz. Los vidrios comerciales de borosilicato o fosfosilicato presentan un pico de absorción centrado en los $2.2 \cdot 10^{14}$ Hz.

Modelo cuántico

La Mecánica Cuántica proporciona una comprensión más profunda de los mecanismos de absorción y reemisión de la luz, basada en la estructura de bandas de los materiales.

Para los conductores, la BV (también BC) solo está parcialmente llena de electrones. Los metales son opacos a un amplio intervalo de frecuencias porque la radiación incidente excita electrones a estados energéticos no ocupados situados por encima de la energía de Fermi, como se indica en la Figura 21.19a. La magnitud del «salto», ΔE, será igual a la energía aportada por el fotón, $h\upsilon$. Todas las frecuencias propias de la luz visible se absorben en los metales debido a que siempre existen estados vacíos que permiten las transiciones electrónicas. Posteriormente, la mayor parte de los electrones promocionados desciende a niveles inferiores y desprende fotones de luz visible (Figura 21.19b) que constituirán el haz reflejado (el transmitido no prospera). Este mecanismo de absorción de fotones que implica promoción de electrones a niveles de la misma banda se denomina *transición intrabanda*. *Las transiciones intrabandas son equivalentes al comportamiento de los electrones libres en el modelo clásico (Drude).*

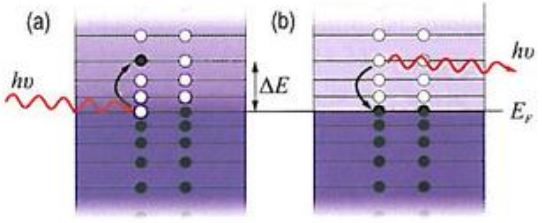


Figura 21.19. (a) Absorción de un fotón por un electrón de la BV (BC) de un material conductor con energía próxima al nivel de Fermi. (b) Reemisión de un fotón por desexcitación del electrón excitado.

Si la radiación tiene frecuencias muy altas, puede suceder que los electrones que la absorben puedan incluso saltar a una banda superior, lo que se denomina *transición interbanda*. *Las transiciones interbandas son equivalentes al comportamiento de los electrones ligados en el modelo clásico (Lorentz).*

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Esto es solo una descripción cualitativa. Los cálculos mecanocuánticos son demasiado complicados para exponerlos aquí (ni siquiera en una Nota). Bástenos con saber que, en el cálculo de n, el punto de partida es una expresión de $\tilde{\varepsilon}_r$ similar a la de la Expresión (21.29), pero convenientemente reinterpretada. Por ejemplo, las *frecuencias de resonancia* υ_j que allí aparecen deben ser entendidas ahora como frecuencias relacionadas con la diferencia de energía $(\Delta E = h\upsilon_j)$ entre dos niveles (o bandas) entre los que tiene lugar una transición electrónica. Del mismo modo, los factores f_j de la Expresión (21.29) han de ser interpretados ahora como la probabilidad de que dicha transición se lleve a cabo.

También es posible que, durante la absorción de la luz mediante transiciones intrabandas, se requiera la colaboración de las vibraciones de la red. Lo mismo puede decirse para muchas transiciones interbandas (particularmente en los semiconductores), aunque no para todas. Las transiciones electrónicas que necesitan el concurso de las vibraciones son calificadas de *indirectas*. Y poco más podemos decir pues, para comprender la esencia de este tipo de transiciones, se hace imprescindible una descripción más detallada de la estructura de bandas que la que se ha hecho en este libro.

Naturalmente, si la energía del fotón es muy grande, con frecuencias como poco en el rango del UV, el electrón podrá incluso escapar del metal. En este caso, la energía luminosa es, pues, transformada irreversiblemente y no devuelta (se trata de otra forma de extinción). Tal fenómeno es el *efecto fotoeléctrico* que ya estudiamos en el Capítulo 17.

La estructura de bandas de los semiconductores y aislantes es diferente de la de los metales. No obstante, a temperatura ambiente, un semiconductor también puede disponer de portadores libres, de modo que también podrán absorber la radiación visible (aunque, en general, con coeficientes de absorción más bajos). El que sean o no capaces de reemitirla (transmisión y reflexión) depende de otros factores y, por ello, todos los semiconductores cerámicos son opacos (algunos son completamente negros, como, por ejemplo, el GaAs), pero no todos poseen brillo metálico.

En los materiales aislantes, prácticamente, no existen portadores libres. Cuando un fotón colisiona con un electrón ligado de uno de sus enlaces, si la energía que porta es suficientemente alta, el electrón logrará emanciparse y pasará a ser libre, con lo que se romperá el enlace (Figura 21.20a). En caso contrario, su energía pasará a engrosar la energía térmica vibratoria del material. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, puede explicitarse aún más: el fotón será *suficientemente energético* si su energía $(h\upsilon)$ es mayor o igual que el ancho del intervalo prohibido, esto es, si $h\upsilon > E_{IP}$. La rotura del enlace debe interpretarse en estos términos: el electrón, antes en la BV, ha sido promocionado a la BC al absorber la energía que portaba el fotón. La desexcitación del electrón devolverá la energía absorbida en forma de fotón reemitido (Figura 21.20b).

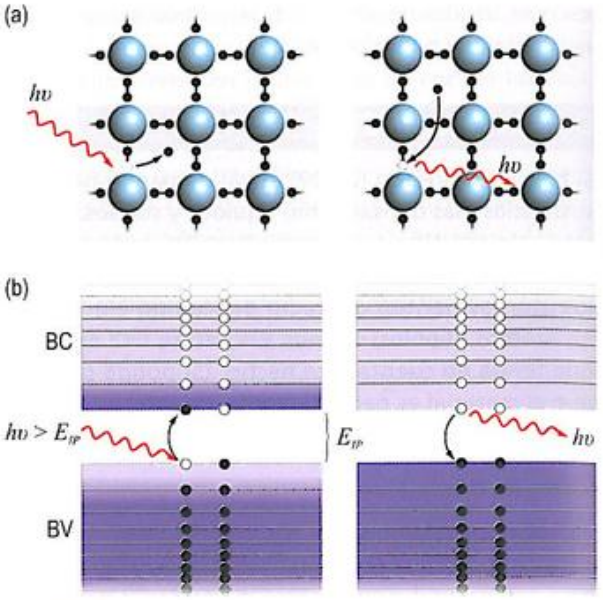


Figura 21.20. Procesos de absorción y reemisión de fotones por un material aislante o semiconductor según: (a) el modelo de enlace y (b) el modelo de bandas.

Así pues, para que una radiación pueda ser absorbida por el material, debe tener una frecuencia mínima dada por:

$$\upsilon_{min} = E_{IP}/h \qquad (21.31)$$

Para frecuencias menores a υ_{min}, el material debería ser completamente transparente, pero no lo es. En este caso, esta transparencia parcial, algo que también sucede en el resto de los materiales, se debe a que la propia estructura atómica absorbe los fotones. Los cálculos muestran que, en una primera aproximación, el *coeficiente de absorción* de semiconductores y aislantes depende de la energía de los fotones del siguiente modo:

$$\alpha = A\sqrt{h\upsilon - E_{IP}} \qquad (21.32)$$

siendo A una constante y υ una frecuencia mayor que υ_{min}.

Por ejemplo, el intervalo prohibido del vidrio de sílice (SiO_2) es de 6.2 eV, por lo que se trata de un aislante. Esta energía equivale a una frecuencia fotónica de $1.5 \cdot 10^{15}$ Hz. Debido a ello, este material no podrá absorber luz visible por medio de transiciones interbandas y será, por tanto, esencialmente transparente en este rango del espectro. Sin embargo, el vidrio de sílice absorbe luz en el rango del UV, esto es, para fotones con energías mayores de 6.2 eV. Por otro lado, los semiconductores, como el silicio, tienen intervalos prohibidos en torno a 1 eV, por lo que comienzan a absorber luz casi en el borde de la región infrarroja, y son opacos en el espectro visible. Ellos transmiten, sin embargo, frecuencias del infrarrojo lejano (e inferiores).

Ejercicio resuelto 21.8

Describa, en función del valor del intervalo prohibido de un material aislante, su comportamiento óptico (transparente sin color, transparente coloreado u opaco).

Parte de la energía luminosa absorbida por el material no será devuelta en forma de radiación, pero otra parte sí lo será, aunque no necesariamente con la misma frecuencia que la del fotón incidente. En la Figura 21.21 se ilustra un proceso de transiciones sucesivas que producen fotones de frecuencias menores que la del fotón original.

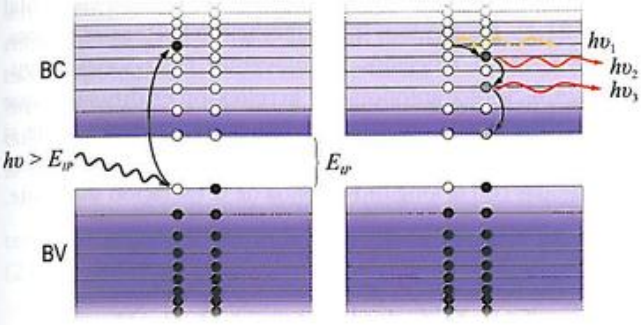


Figura 21.21. Transiciones sucesivas tras una excitación interbanda en un material aislante que producen fotones de frecuencias menores que la del fotón original.

Por ejemplo, el diamante tiene un intervalo prohibido de 5.50 eV. Como la gama de energías de los fotones de la luz visible se sitúa entre 1.59 y 3.18 eV, el diamante será completamente transparente a todos ellos. Lo mismo sucederá con los vidrios inorgánicos de alta pureza y la α-alúmina monocristalina ultrapura, cuyos intervalos prohibidos son de ~5 y 7.1 eV, respectivamente. El sulfuro de cadmio (CdS), sin embargo, tiene un intervalo prohibido de unos 2.4 eV; por tanto, absorberá los fotones con energías superiores a 2.4 eV, que corresponden a las porciones azul y violeta del espectro visible. Parte de esta energía será irradiada de nuevo como luz de otra frecuencia menor, pero otra parte no será devuelta y engrosará la fracción extinguida. La luz visible no absorbida consiste en fotones con energías comprendidas entre 1.59 y 2.4 eV, así pues, el sulfuro de cadmio adquiere un color amarillo-naranja debido a la composición del haz de luz transmitido/reflejado.

Las impurezas presentes en los materiales aislantes afectan de modo importante a sus propiedades ópticas, debido a que alteran su estructura de bandas introduciendo niveles electrónicos permitidos en el intervalo prohibido. Los fotones con una energía menor que la anchura del intervalo prohibido pueden ser absorbidos mediante excitaciones electrónicas hacia dichos niveles de impurezas. Desde luego, existe la posibilidad de que ocurra alguna reemisión. De nuevo, el color del material es función de la distribución de las frecuencias del haz transmitido. Por ejemplo, la incorporación de átomos de boro en la estructura del diamante introduce niveles aceptores dentro de la banda prohibida. Estos niveles pueden ser alcanzados por electrones de la BV, que absorben luz roja (pero no de frecuencia superior), de modo que los diamantes así dopados serán de color azulado (Figura 21.22a). En cambio, si las los átomos de impureza son de nitrógeno (donantes), los niveles extra introducidos en la banda prohibida hacen posible la absorción del violeta, de modo que el diamante mostrará una coloración amarillenta, menos apreciada (Figura 21.22b).

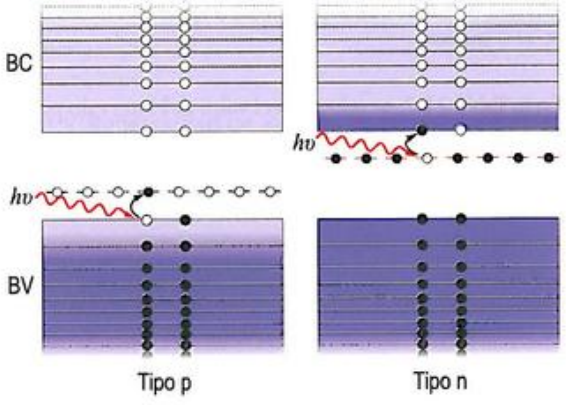


Figura 21.22. Proceso de absorción propiciado por la existencia de niveles de impurezas: (a) aceptoras, tipo p, y (b) donantes, tipo n.

La α-alúmina monocristalina, incolora cuando es de alta pureza, puede también servir de ejemplo. El rubí también es α-alúmina monocristalina, pero impurificada con un 0.5 a 2 % de óxido de cromo (Cr_2O_3). Los iones Cr^{3+} sustituyen a los iones Al^{3+} en la estructura cristalina del Al_2O_3. Aun cuando la valencia de ambos átomos es la misma, la presencia de los iones Cr^{3+} altera la estructura de bandas introduciendo niveles energéticos dentro del amplio intervalo prohibido de la alúmina (Figura 21.23). Como consecuencia de las transiciones electrónicas hacia estos niveles extras o las transiciones desde estos mismos niveles, se absorben determinadas frecuencias. La luz no absorbida o transmitida, mezclada con la luz reemitida, da al rubí su color rojo brillante característico. En el zafiro azul, que también es α-alúmina monocristalina, son las impurezas de Fe las responsables de su intenso color azul[14].

[14] Quizá lleguen a confundir tantos nombres diferentes referidos a un mismo compuesto. La *alúmina* es el nombre genérico del *trióxido de dialuminio* (Al_2O_3). El *corindón* es la forma natural de la alúmina; policristalina y, normalmente, bastante porosa. El *rubí* y el *zafiro* son alúmina monocristalina impurificada con distintas impurezas. Las impurezas de hierro, titanio, cromo, cobre o magnesio otorgan a la alúmina monocristalina los colores azul, amarillo, púrpura, naranja o verdoso, respectivamente. Las impurezas de cromo dan una coloración rojiza y, entonces, se llama *rubí*.

© Ediciones Paraninfo

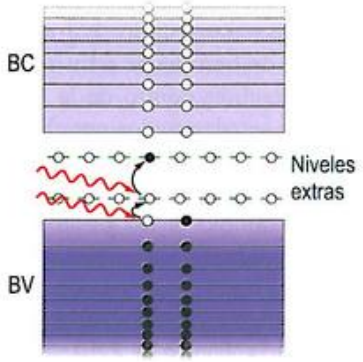


Figura 21.23. Procesos de absorción propiciados por la alteración de la estructura de bandas del Al_2O_3 debida a los niveles extras que introducen las impurezas.

En la Tabla 21.7, se relaciona el valor del intervalo prohibido de algunos materiales transparentes con el color que exhiben.

Tabla 21.7. Color e intervalo prohibido de algunos aislantes y semiconductores.

Material	Color	E_{ip} (eV)
C (diamante)	Incoloro	5.50
ZnS	Incoloro	3.68
ZnO	Incoloro	3.20
CdS	Amarillo-anaranjado	2.50
HgS	Rojo	2.11
GaAs	Negro	1.42
Si	Negro	1.12

Los vidrios cerámicos pueden aparecer coloreados por la presencia de iones de tierras raras o de metales de transición. Así, por ejemplo, la adición de iones Cu^{2+} produce un color azul-verdoso, los iones Co^{2+} originan un color azul-violeta; verdoso, los iones Cr^{3+}; amarillo, los Mn^{2+}, y púrpura, los Mn^{3+}.

Hasta ahora hemos discutido la absorción de fotones por medio de electrones. Sin embargo, la Física Cuántica también permite interpretar la absorción de radiación en la región IR. Clásicamente, decíamos que la luz induce vibraciones en los átomos de la red, y esto sigue siendo cierto ahora; lo novedoso del punto de vista cuántico es la presunción de que estas vibraciones están organizadas colectivamente y que sus energías están cuantizadas, como lo están las energías de los electrones libres de un sólido, aunque obedeciendo leyes diferentes. De este modo, estas vibraciones colectivas pueden ser tratadas como si fueran «partículas» cuánticas[15].

[15] Retrasaremos hasta el capítulo siguiente el estudio de estas cuasipartículas denominadas *fonones*.

21.5. Reflexión

Concluido nuestro análisis del fenómeno de transmisión de la luz a través de los materiales, es ahora el momento de abordar el otro gran fenómeno óptico que caracteriza la interacción de los materiales con la luz: la **reflexión**.

21.5.1. Reflexión especular y difusa

Si la superficie de un material es perfectamente lisa y los rayos de luz que llegan a ella son paralelos, entonces, los rayos reflejados serán también paralelos (Figura 21.24a). Este tipo de reflexión se denomina **reflexión especular**. En estas circunstancias, la reflexión se rige por una ley geométrica elemental (Nota 21.1). En cambio, si la superficie reflectora es rugosa, los rayos serán reflejados en diferentes direcciones (Figura 21.24b). Se dice entonces que la **reflexión es difusa**. El que la superficie pueda considerarse lisa o rugosa depende de si las asperezas e irregularidades superficiales son o no pequeñas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente.

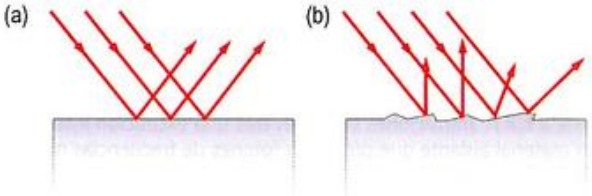


Figura 21.24. (a) Reflexión especular y (b) reflexión difusa.

Además del estado de rugosidad de la interficie, el índice de refracción también influye en la reflectividad del material. Cuanto mayor es el índice de refracción de un material, mayor es su reflectividad, es decir, su capacidad de reflectar. Si la luz incide perpendicularmente a la interficie, se demuestra experimentalmente, y teóricamente a partir de las ecuaciones de Maxwell, que la reflectividad solo depende del índice de refracción de los medios implicados, a través de la relación:

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2 \qquad (21.33)$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos medios. Si la luz no incide perpendicularmente a la interficie, el valor de R dependerá también del ángulo de incidencia.

En los vidrios de sílice, la reflectividad se aproxima a 0.04[16]. Como interesa que las lentes y otros instrumentos óp-

[16] Para un caso típico de reflexión en una interficie aire-vidrio para la cual $n_1 = 1$ y $n_2 = 1.5$, la reflectividad es igual a 0.04, es decir, solo un 4 % de la energía incidente se refleja y el resto se transmite.

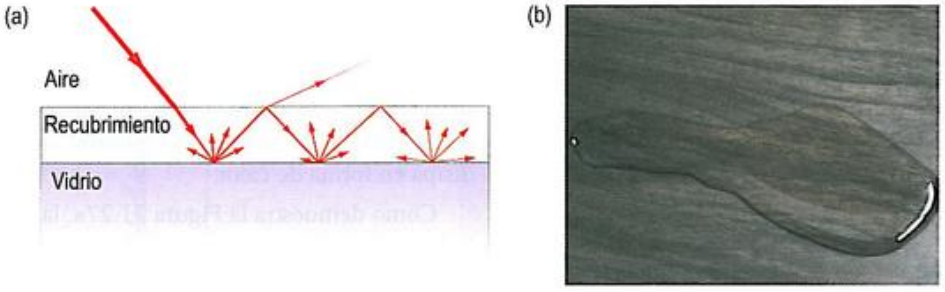


Figura 21.25. (a) Esquema que muestra cómo impide la reflexión una película de recubrimiento gracias a las múltiples reflexiones y dispersiones que tienen lugar en su interior. (b) Un esquema similar a este podría servir para explicar por qué cuando se humedece o barniza una superficie, esta parece más oscura.

ticos tengan muy baja reflexión (inferior incluso al 4 %), suelen recubrirse con una delgada película de material dieléctrico transparente; por ejemplo, fluoruro de magnesio (MgF_2), que es el responsable del color azulado de las lentes de los instrumentos ópticos. La Figura 21.25 muestra el efecto de esta película, que, en esencia, lo que conduce es a una disminución de la fracción de luz reflejada que escapa al exterior[17].

Si la luz se transmite desde el vacío o desde el aire al interior de un sólido de índice de refracción n, la Expresión (21.33) se simplifica a:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \qquad (21.34)$$

Como, a menudo, n es una cantidad compleja, pero R por definición debe ser real, en caso de que se considere $\tilde{n}$, la reflectividad se expresa como:

$$R = \left|\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1}\right|^2 \qquad (21.35)$$

donde se han introducido las barras de módulo.

Y, teniendo en cuenta que $\tilde{n} = n - i\kappa$ y que si z es un número complejo, su módulo se calcula como $|z| = \sqrt{z \cdot z^*}$, entonces:

$$R = \left|\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1}\right|^2 = \left(\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1}\right)\left(\frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1}\right)^* = \left(\frac{n-i\kappa-1}{n-i\kappa+1}\right)\left(\frac{n+i\kappa-1}{n+i\kappa+1}\right) =$$

$$= \frac{(n-1)^2+\kappa^2}{(n+1)^2+\kappa^2} \qquad (21.36)$$

que es denominada **ecuación de Beer**.

[17] El efecto del recubrimiento antirreflectante es mucho más efectivo si este tiene un índice de refracción intermedio entre el de la lente y el exterior (aire normalmente) y su espesor debe ser de ¼ de la longitud de onda. En estas condiciones, la onda reflejada por la interficie exterior-recubrimiento es anulada por la onda reflejada en la interficie recubrimiento-lente al tener amplitud y frecuencia muy cercanas y estar completamente desfasadas. En la práctica, son varias, y no una, las capas de recubrimiento antirreflectante que se depositan sobre cada lente a fin de minimizar las pérdidas.

La Tabla 21.8 muestra el valor de la reflectividad de algunos materiales.

Tabla 21.8. Reflectividad de algunos materiales seleccionados determinada a partir de los valores de n y κ recogidos en la Tabla 21.4.

Material	R (%)
Metálicos	
Aluminio	91.22
Cobre	80.75
Oro	89.95
Plata	96.71
Cerámicos	
Alúmina	7.58
Arseniuro de galio	35.57
Cuarzo	4.65
Silicio	35.42
Vidrio de sílice	3.50
Vidrio *flint* denso	7.44
Vidrio sódico-cálcico	4.13
Poliméricos	
Poliestireno	5.33
Polietileno	4.13
Politetrafluoretileno	2.22
Moleculares	
Agua	2.01
Benceno	4.00
Etanol	2.33
Glicerina	3.62
Tetracloruro de carbono	3.50

© Ediciones Paraninfo

Por último, conviene señalar que, generalmente, los materiales muy reflectantes son también muy absorbentes, y viceversa. Los materiales metálicos son un buen ejemplo de ello, pero no son los únicos. Por ejemplo, los colorantes muy intensos, como las tintas o ciertos minerales utilizados como pigmentos, suelen presentar cierto brillo metálico. Puede evidenciarse este efecto extendiendo tinta roja, por ejemplo, sobre la superficie de un vidrio. La tinta roja absorbe el verde de la luz transmitida, así que, si la tinta es muy concentrada, presentará una fuerte reflexión en la superficie para las frecuencias del verde. Cuando la tinta está seca, si se ilumina con luz blanca, tal como se muestra en la Figura 21.26, se verá un haz de luz roja transmitido y un haz de luz verde reflejado.

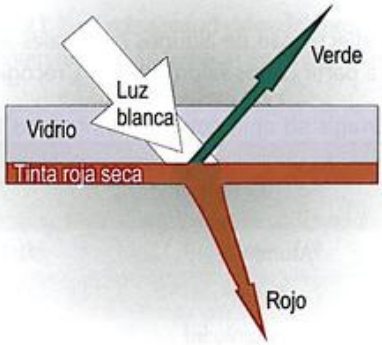


Figura 21.26. Reflexión de luz blanca por una lámina fina muy absorbente (en el esquema se han despreciado los efectos de la superficie superior del vidrio).

Ejercicio resuelto 21.9

A partir de la *ecuación de Beer* y de los datos contenidos en la Tabla 21.4, calcule la reflectividad del aluminio, plata, silicio y del vidrio sódico-cálcico.

21.5.2. Modelos teóricos de la reflectividad

Desde el siglo XIX se conoce una relación empírica, propuesta por Hagen y Rubens, según la cual la reflectividad de la luz a frecuencias bajas (región infrarroja del espectro) está muy relacionada con la conductividad de corriente continua, σ_{cc}. La relación es la siguiente:

$$R = 1 - 4\sqrt{\pi\varepsilon_0 \upsilon/\sigma_{cc}} \qquad (21.37)$$

De esta relación se desprende que los materiales que tienen una gran conductividad eléctrica (por ejemplo, los materiales metálicos) también poseen una gran reflectividad, y viceversa. Así pues, para un conductor ideal, la reflectividad tendería a ser virtualmente infinita. De hecho, la reflectividad de la mayoría de los materiales metálicos está comprendida entre 0.90 y 0.95; la pequeña fracción de energía restante se disipa en forma de calor.

Como demuestra la Figura 21.27a, la relación de Hagen-Rubens deja de ser cierta para frecuencias superiores a los 10^{13} Hz. Esta figura evidencia, además, que el comportamiento de la reflectividad de los materiales puede llegar a ser ciertamente complicado.

A partir de la Figura 21.27a, puede comprobarse que el modelo de Drude reproduce razonablemente bien la dependencia de la frecuencia de R hasta algo más allá del rango de frecuencias visibles. El modelo predice correctamente la disminución brusca de la reflectividad para frecuencias en torno a los 10^{15} Hz (frecuencia umbral o de plasma). Esta abrupta caída puede interpretarse del modo siguiente: por debajo de la frecuencia de umbral, el material es opaco y, por encima de ella, es transparente.

Más allá de la frecuencia de corte (umbral), sin embargo, la reflectividad encontrada experimentalmente se eleva para volver a disminuir describiendo un pequeño pico, que constituye una *banda de absorción*, cuya presencia no puede explicar el modelo de Drude de electrones libres.

El modelo de Lorentz, en cambio, sí predice estas bandas de absorción, que pueden estar presentes en gran número. De hecho, como se muestra en la Figura 21.27b, para materiales de baja conductividad eléctrica, el ajuste de la curva experimental con la predicha teóricamente es bastante bueno.

Con la combinación de los modelos de Drude y Lorentz, es posible superar las limitaciones del modelo de Drude, y reproducir así las bandas de absorción presentes en los materiales conductores, más allá de la frecuencia de corte. (Vea la Nota 21.4 si desea conocer las expresiones concretas de cada uno de dichos modelos.)

21.5.3. Color por reflexión

Dado que, de acuerdo con la Expresión (21.34), la reflectividad es función del índice de refracción y este varía con la frecuencia de la luz, es lógico pensar que también la reflectividad de un material dependerá de la frecuencia. Eso quiere decir que, si sobre un material incide luz blanca, la fracción reflejada no poseerá el mismo espectro, la misma distribución de frecuencias; es decir, dejará de ser blanca.

Ya hemos dicho que para los metales, la mayor parte de la radiación incidente es absorbida en la superficie e inmediatamente reemitida con la misma frecuencia para emerger, finalmente, como luz reflejada. Esta es la razón del característico brillo de los metales. Pero no todos tienen el mismo color.

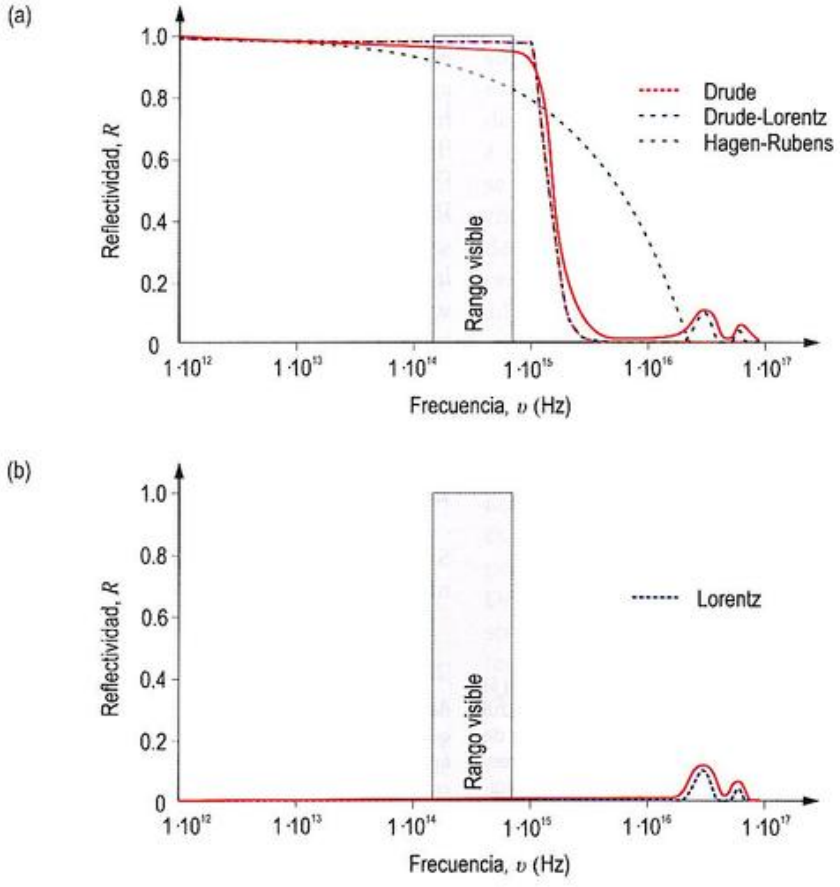


Figura 21.27. Dependencia con la frecuencia de la reflectividad de materiales: (a) conductores y (b) no conductores. Las líneas continuas representan las curvas experimentales, mientras que las líneas discontinuas de diferentes colores se refieren a las predicciones teóricas de los modelos de Hagen-Rubens, Drude y Lorentz.

Una apariencia blanco-plateada indica que el metal es muy reflector en todo el espectro de la luz visible. En términos corpusculares, la frecuencia y el número de fotones emitidos en el rayo reflejado son aproximadamente iguales a los del rayo incidente. El aluminio y la plata presentan este comportamiento reflector. El cobre y el oro, sin embargo, aparecen de colores rojo-anaranjado y amarillo, respectivamente, porque parte de la energía asociada con fotones de luz que tienen frecuencias elevadas no vuelve a emitirse como luz visible[18].

La explicación de este comportamiento radica en que, para una gran mayoría de metales, la frecuencia umbral se sitúa en torno al ultravioleta. No obstante, para algunos metales, como el oro y el cobre, la frecuencia límite es algo menor, dentro del espectro visible. Esto se debe a que, además de los electrones libres, también interactúan con la luz otros electrones débilmente ligados a sus átomos, *cuasilibres*, con el efecto de rebajar la frecuencia umbral. Y, lógicamente, la radiación no absorbida no puede ser devuelta, razón por la cual el haz reflejado no tendrá el mismo color que el incidente.

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la reflexión es siempre debida a la reemisión de fotones absorbidos. Sucede que la desexcitación se realiza en etapas, cada una de las cuales devuelve fotones poco energéticos. El resultado es que los fotones devueltos no tienen el mismo color que los absorbidos (Figura 21.28).

Ejercicio resuelto 21.10

Los pintores a menudo obtienen pintura de color verde mezclando en la paleta pintura azul y amarilla. Sin embargo, si iluminamos una hoja de papel blanco con luces azul y amarilla, el papel no se ve de color verde, sino blanco. Explique a qué es debido este diferente comportamiento.

[18] No obstante, el oro refleja el 99 % de la radiación infrarroja. El casco de los astronautas suele llevar una fina capa de oro como revestimiento que garantiza que la casi totalidad de la radiación infrarroja es reemitida, mientras que se muestra completamente transparente en el rango visible.

© Ediciones Paraninfo

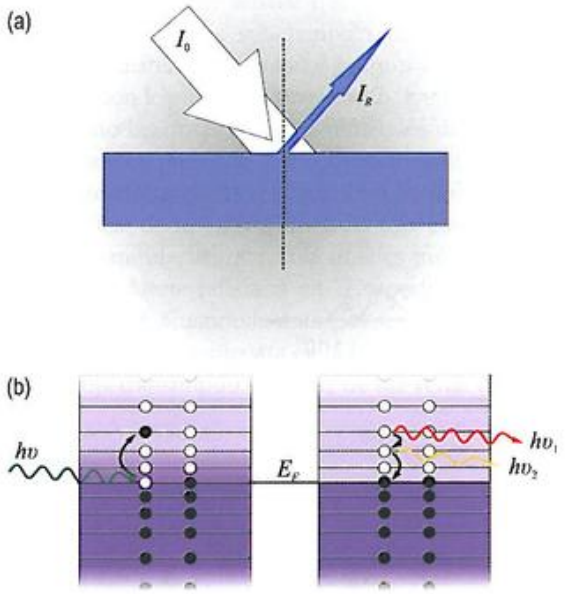


Figura 21.28. (a) Un objeto debe su color a la luz que lo ilumina: si la radiación es blanca, un objeto transparente se verá, por ejemplo, azul porque solo refleja las frecuencias en el rango del azul. (b) Proceso de absorción y reemisión por desexcitación de electrones. Los fotones reemitidos no tienen por qué tener la misma frecuencia que el fotón original (cascada de fotones de menor energía).

21.6. Polarización

Las ondas electromagnéticas son ondas transversales, lo que quiere decir que, en todo instante, el plano formado por los campos eléctrico y magnético que las constituyen es siempre perpendicular a la dirección de propagación.

¿Pero se ha de mantener invariante la dirección de oscilación? Esta sutileza, durante algún tiempo desdeñada por unos, e intuida por otros, supone uno de los aspectos más intrigantes de la radiación electromagnética. Por un error histórico recibió el nombre con el que todavía hoy la conocemos: **polarización de la luz**[10].

21.6.1. Tipos de polarización

Si las direcciones de oscilación de los campos eléctrico y magnético de la onda electromagnética no cambiaran durante la

[10] En efecto, el nombre de *luz polarizada* fue introducido en 1808 por el físico e ingeniero francés Étienne-Louis Malus, quien defendía la teoría de que la luz estaba formada por partículas con polos (como los imanes), de forma que la *luz polarizada* era aquella que tenía todos sus polos dirigidos en la misma dirección y sentido. La teoría resultó ser incorrecta, pero, para entonces, el término estaba ya tan arraigado que no se ha modificado.

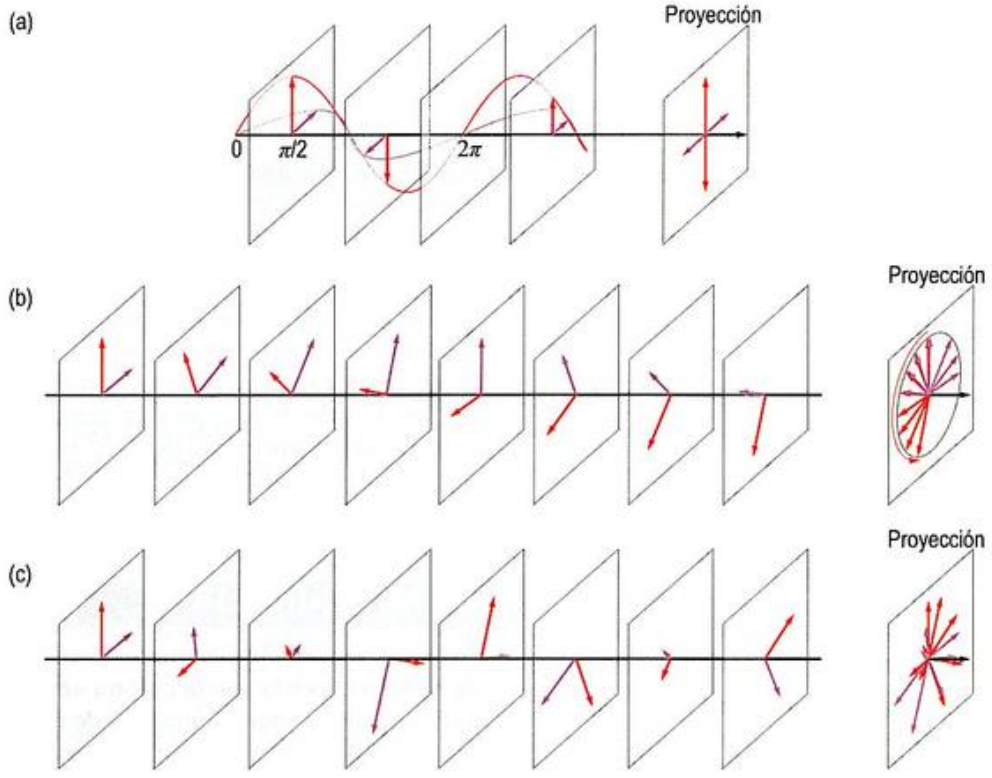


Figura 21.29. Representación de una única onda electromagnética (en rojo, el campo eléctrico y, en violeta, el magnético) de diversos tipos: (a) polarizada linealmente, (b) polarizada circularmente y (c) luz natural, no polarizada.

propagación, se diría que la onda está *polarizada linealmente* (Figura 21.29a). Pero ¿puede variar la dirección en la que oscilan los campos eléctrico y magnético a medida que viaja la onda? La respuesta es sí, pero siempre que se mantengan mutuamente perpendiculares. En general, los vectores campo de la onda describen curvas, más o menos complejas, en el plano ortogonal a la dirección de propagación. En el caso particular de que la curva descrita sea una circunferencia, se dice entonces que la onda está *polarizada circularmente* (Figura 21.29b). Igualmente, también puede hablarse de una *polarización elíptica*, si la curva descrita es una elipse. En el caso de la **luz natural**, la magnitud y la dirección de los campos eléctricos y magnéticos de cada una de las ondas que la componen varían aleatoriamente dentro del plano ortogonal a la dirección de propagación. Se dice por ello que la luz natural *no está polarizada*[20] (Figura 21.29c).

21.6.2. Polarización por absorción

Es posible obtener luz polarizada por diferentes procedimientos. Uno de ellos es la *absorción selectiva* (Figura 21.30a). Algunos materiales, constituidos por moléculas grandes y alargadas, presentan la particularidad de transmitir la luz de forma que, a la salida del material, esté polarizada en la dirección perpendicular a la de estas cadenas. Esto es debido a que la componente del campo eléctrico paralela a dichas cadenas es absorbida mediante la inducción de corrientes eléctricas. Estos materiales reciben el nombre de **polarizadores** y pueden ser usados por parejas para controlar el paso de la luz (Figura 21.30b).

Existen materiales polarizadores naturales, como la turmalina —un mineral formado esencialmente por borosilicato de aluminio, hierro y magnesio—, pero también existen polarizadores sintéticos, a veces llamados *polaroides*.

[20] En realidad, lo está, pero aleatoriamente. La luz natural está compuesta por una sucesión rápida de diferentes estados de polarización.

El primer polarizador sintético se fabricó con peryoduro sulfatado de quinina y se llamó *hoja J*. Pero, en la actualidad, está más extendido el uso de otro polarizador sintético, el denominado *hoja H*. El proceso de fabricación es ilustrativo e ingenioso. Una hoja de alcohol polivinílico transparente se calienta y se estira en una dirección dada, con lo que se consigue el alineamiento en dicha dirección de las largas cadenas poliméricas que la forman. La hoja se sumerge entonces en una solución rica en yodo. Este impregna la película adhiriéndose a las largas y rectas cadenas poliméricas, formando sus propias cadenas alineadas con las poliméricas. A diferencia de las cadenas poliméricas, las cadenas de yodo contienen electrones libres que pueden moverse con libertad a lo largo de ellas, como si estas constituyeran una auténtica rejilla de alambres metálicos. Cuando una onda electromagnética incide sobre esta película, si la componente eléctrica es paralela a la dirección de las cadenas de yodo, esta componente será fuertemente absorbida por los electrones libres. De este modo, solo las ondas cuyas componentes eléctricas son perpendiculares a la dirección de las cadenas de yodo (es decir, perpendiculares a la dirección en la que se estiró la película inicialmente) no serán absorbidas y lograrán pasar.

21.6.3. Polarización por reflexión

Hay, no obstante, otras formas de polarizar una onda electromagnética. Cuando la luz natural se refleja y refracta en una superficie plana que separa dos medios dieléctricos, por ejemplo aire-vidrio, la luz reflejada se polariza parcialmente. En concreto, si los rayos reflejado y refractado son perpendiculares, la luz reflejada se polariza completamente en la dirección perpendicular al plano de incidencia (Figura 21.31). Esto último sucede para un determinado ángulo de incidencia, θ_p, que se denomina *ángulo de polarización*, y que depende de los índices de refracción de los dos medios ($\theta_p = \arctan(n_2/n_1)$).

La polarización por reflexión es mucho más común de lo que se pueda pensar, ya que se produce cuando la luz solar

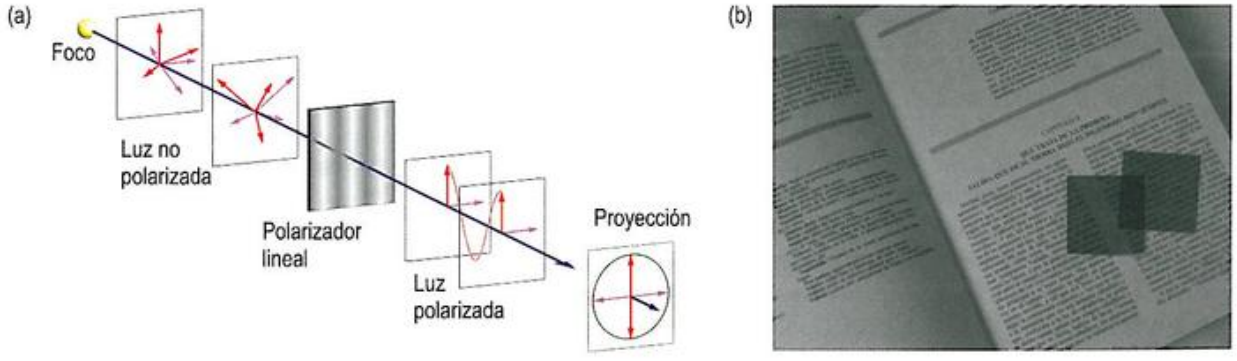


Figura 21.30. (a) Obtención de luz polarizada por absorción selectiva. (b) Dos polarizadores cruzados bloquean el paso de la luz.

© Ediciones Paraninfo

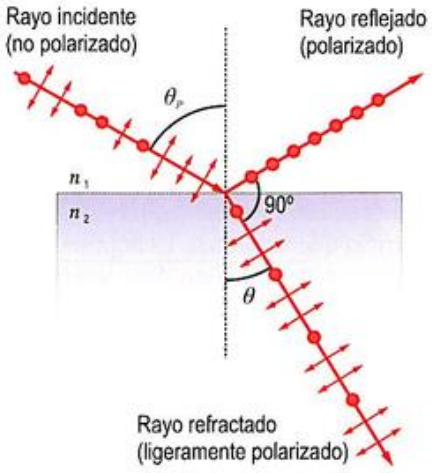


Figura 21.31. Polarización por reflexión. La onda incidente no está polarizada y tiene componentes del campo eléctrico paralelos al plano de incidencia (flechas) y componentes perpendiculares al mismo (puntos). Si la incidencia se realiza con el ángulo de polarización, θ_p, la onda reflejada está completamente polarizada y su campo eléctrico resulta perpendicular al plano de incidencia. El rayo refractado resulta ligeramente polarizado.

incide sobre una superficie reflectante (como, por ejemplo, el mar, la nieve o el asfalto de una carretera), y tiene consecuencias muy interesantes; de ella se aprovechan, por ejemplo, las gafas de sol antideslumbrantes. En efecto, las lentes están hechas de un material polarizador con eje de transmisión vertical, de manera que cuando incide sobre ellas luz reflejada sobre una superficie horizontal (polarizada, por tanto, al menos parcialmente), es fuertemente extinguida, evitando molestos reflejos.

Cuando la superficie reflectora es la de un material magnetizado, se produce un nuevo fenómeno conocido como **efecto Kerr magneto-óptico**. Si sobre dicha superficie incide luz polarizada linealmente, la luz reflejada tendrá un plano de polarización ligeramente girado. Para la mayoría de los materiales, la rotación introducida es pequeña (del orden de decenas de grados) y es dependiente tanto de la dirección como de la magnitud de la magnetización. Este efecto puede ser utilizado para la observación de los dominios magnéticos (vea la Figura 20.25).

21.6.4. Interpretación fotónica de la polarización

Puede demostrarse, teórica y empíricamente, que cuando una onda electromagnética incide sobre un material, le transmite energía y momento lineal. A la misma conclusión, puede llegarse suponiendo la luz constituida por un flujo de fotones. Además, se sabe que si la onda está polarizada circular o elípticamente, transmite al medio por el que se propaga cierto momento angular que provocará en el material un efecto torsor, como comprobó Beth en 1935. ¿Cómo interpretar este hecho desde la descripción de fotones?, es decir, *¿qué representa el estado polarizado para los fotones?*

De acuerdo con la descripción cuántica, ya hemos dicho que los fotones portan una energía igual a $h\nu$, pero, además, portan momento lineal —debido a su velocidad— y momento angular —debido a su espín—, que puede valer $+h/2\pi$ o $-h/2\pi$, donde los signos más y menos aluden al supuesto sentido de giro de los fotones, *dextrógiro* o *levógiro*[21], respectivamente. Observe en que el momento angular de un fotón es completamente independiente de su energía. Esto quiere decir que, cuando una partícula cargada de un material (por ejemplo, un electrón) emite o absorbe un fotón, junto a sus cambios de energía y momento lineal, experimentará también una variación de su momento angular. Así pues, no solo la energía de un haz de luz está cuantizada, sino que también lo están los momentos lineal y angular que transporta.

Cuando una onda electromagnética plana con polarización circular dextrógira incide sobre un material, le imprimirá, además de la energía y del momento lineal, un momento angular que, por sus efectos, podría explicarse como si todos los fotones del haz tuvieran el espín dextrógiro. Si se invirtiera el sentido de la polarización (manteniendo su carácter circular), entonces, el momento angular cedido al material sería el mismo que correspondería a un haz constituido por fotones con todos los espines iguales, pero invertidos respecto a la situación anterior.

Hasta aquí la interpretación de la polarización circular. ¿Cómo ha de interpretarse la polarización lineal (o la elíptica)? La explicación no es difícil. Los efectos de un haz de luz polarizada linealmente (nulos respecto a su efecto rotor) se explicarían bien admitiendo que el número de fotones dextrógiros y levógiros que constituyen el haz es idéntico. En caso de no ser exactamente igual, la polarización es elíptica, salvo que el número de fotones de un tipo fuera cero, en cuyo caso la polarización sería circular[22].

21.6.5. Actividad óptica

Existen ciertos materiales que hacen girar el plano de polarización cuando la luz pasa a través de ellos (se trata, pues, de una *polarización por transmisión*). Los materiales que go-

[21] *Dextrógiro* y *levógiro* son términos derivados del latín: *dexter* (derecha), *laevus* (izquierda), *gyrare* (girar).

[22] Debe tenerse presente que en la discusión anterior hemos abusado del lenguaje: desde el punto de vista cuántico, todos los fotones son indistinguibles a menos que sean medidos. Cuando decimos que un haz está constituido por un número igual de fotones con cada tipo de espín, queremos decir que, si se midiera, obtendríamos una probabilidad del 50 % para cada tipo. En cuántica, antes de que sea determinado experimentalmente de algún modo, el espín de un fotón es una superposición no definida de los dos estados posibles. ¿Le parece extraño? Lo es.

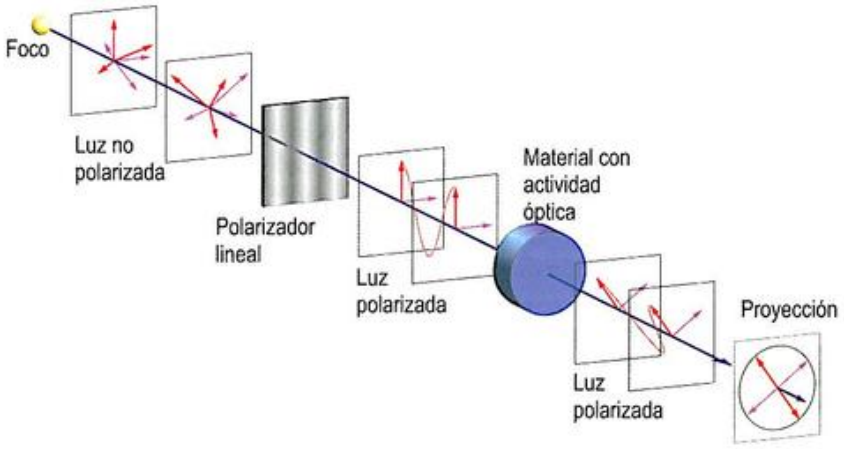


Figura 21.32. Efecto ejercido por un material ópticamente activo, de tipo levógiro, sobre luz polarizada. (La actividad se califica de levógira porque produce una rotación en sentido contrario al de las agujas del reloj, desde el punto de vista de un observador al que se le aproxima la luz).

zan de esta propiedad (que se denomina **actividad óptica**) se dicen *ópticamente activos* (Figura 21.32) puede emplearse para su identificación, como puede comprobarse leyendo la Nota 21.5. Las sustancias ópticamente activas se denominan *dextrógiras* o *levógiras* según giren el plano de polarización a derecha o a izquierda.

Algunos materiales presentan actividad óptica solo en el estado sólido; tal es el caso de muchos cristales inorgánicos, como el cuarzo, y de algunos orgánicos, como el benzil. Sin embargo, en estado amorfo, fundido, en disolución o en estado vapor, pierden su actividad óptica, lo que demuestra que la actividad óptica de estos materiales depende de cierto ordenamiento interno de sus átomos o moléculas; ordenamiento que desaparece en los estados líquido y gaseoso. Este es el caso del cuarzo (SiO_2), en el que los grupos silicatos se hallan ordenados espacialmente en configuraciones con simetría helicoidal (izquierda o derecha). Cuando el cristal se funde (o en estado sólido amorfo), este ordenamiento se destruye y la actividad óptica cesa.

Otras sustancias, como la sacarosa, la glucosa, la trementina y el ácido láctico, son ópticamente activas en todos los estados físicos y en solución. En estas sustancias, la actividad óptica está asociada con la estructura de las propias moléculas, y no con sus disposiciones relativas. Desde el punto de vista químico, lo relevante de estas moléculas es que poseen al menos un carbono *asimétrico* o *quiral*, es decir, un carbono con sus cuatro sustituyentes diferentes (Figura 21.33). La presencia de este carbono hace posible que las moléculas puedan exhibir cierto tipo de estereoisomería denominada **isomería óptica**. Muchos pares de sustancias orgánicas son iguales en todas sus propiedades físicas y químicas, excepto en que una es dextrógira, y la otra, levógira. Una muestra que contenga cantidades iguales de ambas clases de moléculas (isómeros ópticos) es ópticamente inactiva, pero si predomina una sobre la otra, resultará una rotación neta.

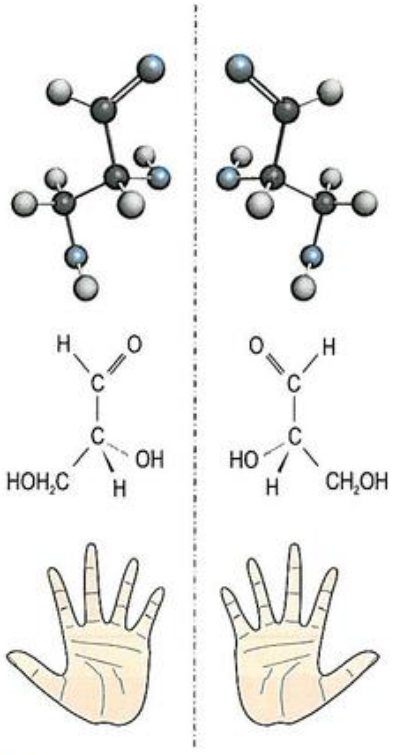


Figura 21.33. Isómeros ópticos de gliceraldehído. Es fácil comprobar que la molécula de la izquierda es una imagen especular de la molécula de la derecha, como le sucede exactamente a nuestras manos.

La justificación teórica de la actividad óptica, en cualquiera de sus modalidades, no es tarea fácil. Básicamente, puede decirse que resulta de cierto retorcimiento de las trayectorias oscilatorias seguidas por los electrones en las moléculas o cristales, sometidas a la acción de un campo electromagnético oscilatorio externo. En síntesis, podemos decir que el efecto final es el de inducir en la molécula momentos dipolares eléctricos

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

y magnéticos oscilantes y paralelos a los ejes moleculares. Estos dipolos radian ondas electromagnéticas secundarias, cuyas componentes eléctrica y magnética están en fase con las de la onda incidente, pero oscilan en direcciones distintas, con lo que resulta una rotación del plano de polarización de la onda.

Algunas sustancias llegan a ser ópticamente activas cuando, por algún medio, se introduce alguna forma de simetría helicoidal. Un método para lograr esto es aplicar un campo magnético estacionario intenso según la dirección de propagación. Esto se conoce como **efecto Faraday**.

Actualmente, quizá las sustancias moleculares ópticamente activas más interesantes desde el punto de vista tecnológico sean los denominados *cristales líquidos nemáticos girados*. Este tipo de cristal líquido puede obtenerse colocando una delgada lámina, de unos 100 μm de espesor, de cristal líquido nemático entre dos placas cristalinas transparentes paralelas y con relieves superficiales que sirven de guía para la orientación de las moléculas alargadas o calamíticas (Figura 21.34a). Al girar lentamente una placa respecto a otra, las moléculas siguen fieles a la orientación de las placas, pero dicha orientación cambia gradualmente en el espacio. Si el ángulo girado por las placas es de 90°, los extremos de los ejes forman una hélice y las orientaciones de las moléculas unidas a la primera y última placa forman un ángulo de 90°. Se completa el dispositivo situando sobre cada placa de vidrio sendas láminas de polarizador sintético, con ejes de polarización mutuamente perpendiculares (polarizadores cruzados) y eléctricamente conductoras (Figura 21.34b). El interés de este dispositivo reside en lo siguiente: debido a la actividad óptica de las moléculas que constituyen el cristal líquido, cuando entre las placas no existe campo eléctrico, el plano de polarización de la luz, después de recorrer una distancia conveniente, ha girado su plano de polarización 90°. Es por ello por lo que la luz puede atravesar los dos polarizadores. En cambio, cuando se establece un campo eléctrico entre las placas (Figura 21.34c), las moléculas calamíticas del cristal líquido se reorientan paralelamente al campo, con lo que cesa la actividad óptica. Entonces, el plano de polarización de la luz no gira y, por consiguiente, no puede atravesar el segundo polarizador. Como esta situación es reversible, y desaparece una vez cesa el campo aplicado, se dispone, pues, de un interruptor de la luz controlado por la tensión que origina el campo eléctrico.

En la práctica, los dispositivos LCD (del inglés *Liquid Cristal Display*) reales se completan con una serie de láminas, tal como se indica en la Figura 21.35. Las formas que se visualizan se ven de color oscuro porque, cuando están activas, impiden el paso de la luz reflejada del panel del fondo; el resto se ve de color claro porque sí se permite el paso de la luz. Estos patrones o segmentos se gestionan mediante circuitos independientes.

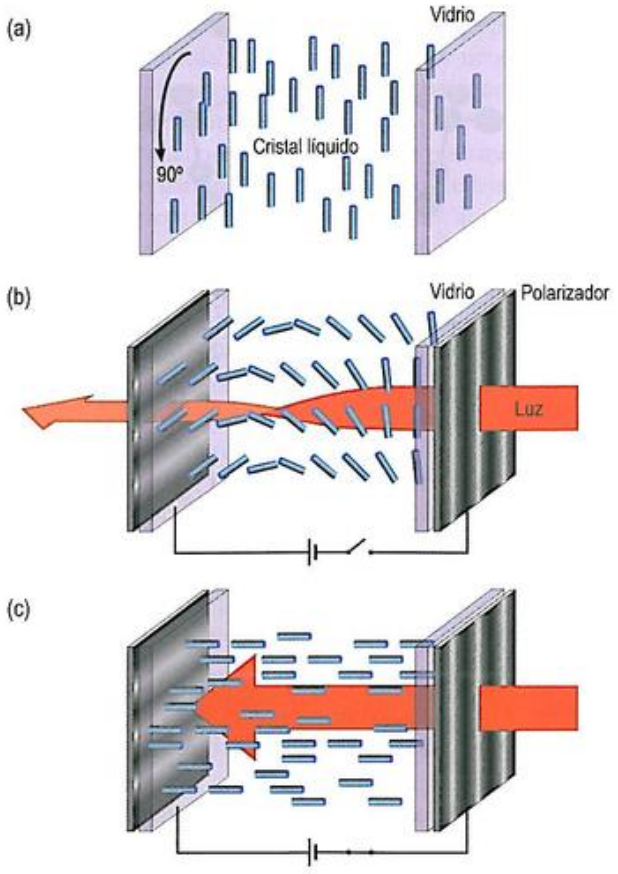


Figura 21.34. Modo de funcionamiento de un cristal líquido nemático girado: (a) cristal líquido y giro que se le aplica a una de las placas transparentes, (b) con el campo eléctrico sin aplicar, la luz atraviesa el conjunto de cristal líquido y polarizadores y (c) al aplicar el campo eléctrico, se interrumpe el paso de la luz a través del dispositivo.

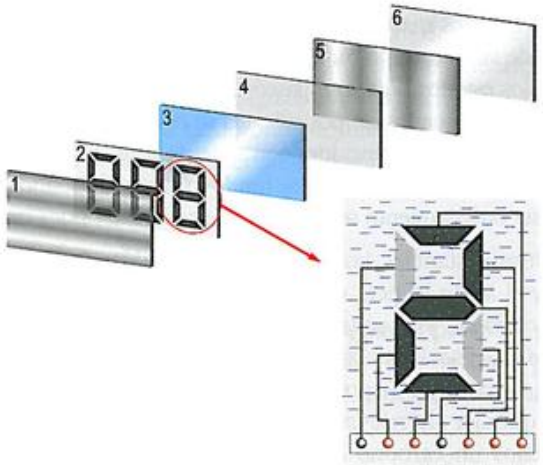


Figura 21.35. Dispositivo de visualización de cristal líquido (LCD). (1) Lámina polarizadora. (2) Lámina de vidrio con electrodos de óxido de indio (las formas de los electrodos determinan los patrones que se verán en la pantalla) (3) Cristales líquidos nemáticos girados. (4) Lámina de vidrio conductora. (5) Lámina polarizadora con eje de polarización cruzado respecto al polarizador inicial. (6) Superficie reflectante para devolver la luz al observador (en un LCD retroiluminado, esta capa es reemplazada por una fuente luminosa). El detalle de la derecha muestra el funcionamiento: los segmentos que reciben tensión impiden el paso de la luz, por lo que se verán de color más oscuro.

21.7. Emisión

Ya hemos visto que el proceso de propagación de la luz a través de un material es un proceso encadenado de absorción y posterior reemisión. Pero este proceso emisivo no deja de ser una respuesta al estímulo que representa la radiación. Los materiales no solo responden a la radiación que les llega, también pueden emitir radiación directamente, si bien esta no es siempre perceptible.

21.7.1. Emisión térmica

Por el simple hecho de poseer temperatura, los materiales emiten radiaciones electromagnéticas; es lo que se conoce como **emisión térmica**.

A las temperaturas ordinarias, la mayor parte de la energía que radian los materiales se emite con frecuencias del infrarrojo o aun menores, es decir, en rangos fuera del visible (las cámaras infrarrojas permiten visualizar objetos en la oscuridad gracias a que detectan la radiación infrarroja que estos emiten). Para conseguir que un material emita luz visible, es necesario elevar su temperatura por encima de los 600 o 700 °C; esto es, llevarlo a la *incandescencia*. Por ejemplo, un bloque de acero adquiere un color *rojizo* a medida que aumenta su temperatura, pasando posteriormente a un *rojo vivo* y, para temperaturas todavía más altas, al llamado *rojo blanco* (Figura 21.36). El mismo cambio de color se produce en el filamento de una bombilla de incandescencia.

La radiación que proviene de un material opaco es la suma de la radiación propia y de la reflejada. Si se quiere estudiar únicamente la emisión propia, es necesario aislar el cuerpo de algún modo. Esta dificultad desaparece si el cuerpo absorbe toda la radiación que recibe. Los objetos de color negro poseen en gran medida esta propiedad, pero todavía puede conseguirse un objeto «más negro» aún: una cavidad de paredes muy absorbentes que tenga una pequeña abertura en una de ellas constituiría un **cuerpo negro ideal** (Figura 21.37). Cualquier radiación que entra en esa cavidad será, casi con toda certeza, absorbida por las paredes antes de que pueda escapar. Así, puede asegurarse que la radiación que sale por la abertura tiene su origen en las paredes de la cavidad, es decir, que se trata de una emisión propia.

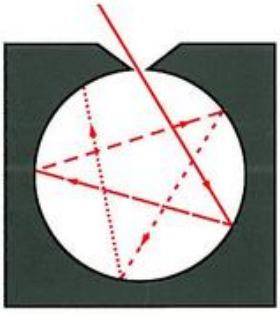


Figura 21.37. El *cuerpo negro ideal*. La luz que entra en la cavidad tiene una probabilidad muy pequeña de escapar antes de ser completamente absorbida por las paredes.

La forma de describir la radiación emitida por un cuerpo es una función llamada *distribución espectral de emisión* o, simplemente, *espectro de emisión*, $P(\upsilon,T)$ que da cuenta de cómo se reparte la intensidad de energía procedente del cuerpo entre las distintas frecuencias, por unidad de área y para un valor determinado de la temperatura.

Lo interesante de un cuerpo negro ideal es que su espectro de emisión térmica no depende del material del que están hechas sus paredes, ni de la forma de la cavidad. Para un cuerpo negro ideal, $P(\upsilon,T)$ se expresa matemáticamente a través de la denominada **ley de Planck**:

$$P(\upsilon,T)=\frac{2h\upsilon^3}{c^2\left[\exp\left(h\upsilon/(k_BT)\right)-1\right]} \qquad (21.38)$$

(a)

(b)

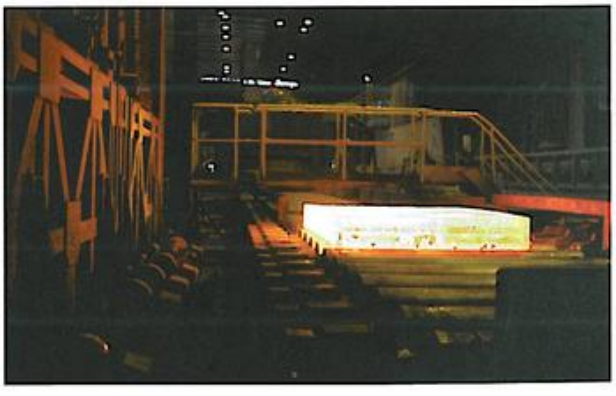


Figura 21.36. Cambios en el aspecto del acero a medida que aumenta su temperatura. (a) Al *rojo vivo* (~850 °C), (b) al *rojo blanco* (~1 300 °C).

© Ediciones Paraninfo

Un espectro de emisión típico obtenido con esta expresión puede observarse en la Figura 21.38. Como se ve, la curva presenta un máximo en $\upsilon_{máx}$; frecuencia a la que se emite la mayor cantidad de energía.

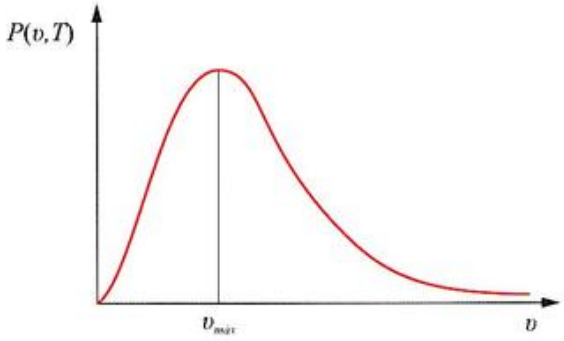


Figura 21.38. Espectro de emisión de un cuerpo negro a la temperatura T.

El área encerrada bajo la curva —la integral de $P(\upsilon, T)$ extendida a todos los valores de υ— representa la intensidad total de energía emitida por el cuerpo a esa temperatura, lo que designaremos por $P(T)$. El valor de esta intensidad recibe el nombre de **irradiancia** (o **intensidad luminosa total**) y resulta ser proporcional a la potencia cuarta de la temperatura absoluta, esto es:

$$P(T) = \alpha_{SB} T^4 \qquad (21.39)$$

resultado que se conoce con el nombre de **ley de Stefan-Boltzmann**. Para un cuerpo negro ideal, la constante α_{SB} tiene un valor muy concreto, $5.67 \cdot 10^{-8}$ W·m^{-2}·K^{-4}. Para cualquier material que no sea estrictamente negro, este valor es solo una referencia. En consonancia con las unidades anteriores, P se expresará en N/m^2.

Ejercicio resuelto 21.11

Conocida la *ley de Planck* de emisión de energía por un cuerpo negro, Expresión (21.38), calcule la potencia total emitida por unidad de área por un cuerpo negro ideal a una temperatura T.

La temperatura no solo afecta al valor de la intensidad total de energía emitida, sino también a la forma de la distribución espectral, que ve desplazarse el máximo hacia frecuencias superiores a medida que la temperatura aumenta (Figura 21.39). Este hecho es conocido como **ley del desplazamiento de Wien**, y puede expresarse matemáticamente como:

$$T/\upsilon_{máx} = cte \qquad (21.40)$$

Una explicación teórica de todos estos comportamientos fue propuesta por Max Planck en 1900. Para ello, este físico alemán tuvo que desbordar el marco conceptual de la Física Clásica al introducir los principios de cuantización que darían origen al nacimiento de la Física Cuántica. Pero esa es otra historia.

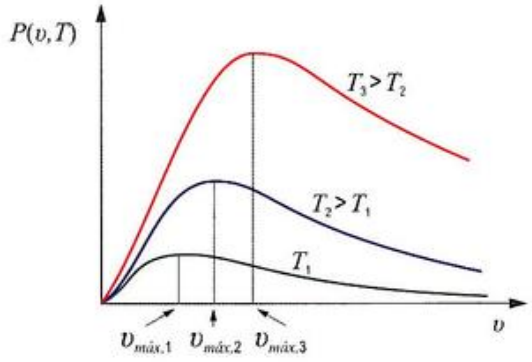


Figura 21.39. Desplazamiento del máximo del espectro de emisión hacia frecuencias más altas al aumentar la temperatura (las temperaturas señaladas para este ejemplo son: T_1 = 1 000 K, T_2 = 1 500 K y T_3 = 2 000 K).

Ejercicio resuelto 21.12

Suponga una esfera de cierto material radiando térmicamente.

a) Si la potencia térmica es de 0.05 MW, determine el radio de la esfera si se sabe que su temperatura es de 1 000 K.

b) Si la esfera tuviera un radio de 5 cm, calcule cuál sería la energía radiada durante un día.

Dato: α_{SB} = 5.67·10^{-8} W·m^{-2}·K^{-4}.

Por último, hay que saber que en el Sistema Internacional se emplean dos magnitudes para medir la potencia lumínica de una fuente, por lo que no está de más cierta matización. Una ya ha sido presentada; la *irradiancia*, que se expresa en W/m^2. Esta magnitud tiene en cuenta el flujo luminoso de toda la radiación electromagnética emitida por la fuente según la ley de Stefan-Boltzmann, sin considerar si tal radiación es o no visible. La otra, más antropocéntrica, es la **intensidad luminosa visible**, que tiene en cuenta solo la potencia emitida por la fuente que es realmente percibida por el ojo humano. Esta magnitud, además, pondera la distinta sensibilidad del ojo humano a las diferentes frecuencias de la luz y su unidad en el S.I. es la **candela** (cd). A partir de la cd, puede definirse el **lumen** (lm), que es la unidad empleada para medir el *flujo luminoso*. El lumen se define como el flujo luminoso emitido por unidad de ángulo sólido (estereorradián) por una fuente puntual uniforme que tiene una intensidad luminosa de 1 cd, es decir, 1 lm = 1 cd·sr.

Existe otra unidad muy utilizada en iluminación, el **lux**. Esta es la unidad del S.I. para medir dos conceptos muy empleados en fotometría, como son la *emitancia* y la *iluminancia*. Ambos términos se refieren al flujo luminoso por unidad de área, solo que, en el caso de la emitancia, es el flujo emitido y, en la iluminancia, es el flujo recibido. De modo que 1 lux = 1 lm/m^2.

21.7.2. Luminiscencia

La **luminescencia** es un fenómeno que experimentan algunos materiales por el que son capaces de absorber energía y de volver a emitirla en forma de luz visible. La energía absorbida consiste en radiación electromagnética de energía superior a la reemitida, tal como la luz ultravioleta (caso de la *fotoluminiscencia*), o puede provenir de otras fuentes, tales como la energía cinética de electrones altamente acelerados (*cátodoluminiscencia*), la energía mecánica (*triboluminiscencia*), la energía química (*quimioluminiscencia*) o, incluso, en un sentido amplio, también la energía térmica (*termoluminiscencia*), lo que correspondería a la emisión térmica que hemos estudiado antes.

Además, la luminiscencia se clasifica dependiendo de la demora que tiene lugar entre la absorción y la reemisión. Si la demora es inferior a un segundo, el fenómeno se denomina **fluorescencia** y, si es superior al segundo, se denomina **fosforescencia**. Algunos sulfuros, óxidos, wolframatos y ciertos materiales orgánicos son fluorescentes o fosforescentes. En algunos de ellos (por ejemplo la calcita), están presentes fenómenos tanto de fluorescencia como de fesforescencia. Generalmente, los materiales puros no presentan estos fenómenos, pero sí los materiales que contienen impurezas en concentraciones controladas (Figura 21.40).

En la Adenda de este capítulo, encontrará información adicional sobre el aprovechamiento tecnológico de la fluorescencia en los tubos fluorescentes de iluminación. En dicho caso, la radiación UV emitida por el gas del interior del tubo incide sobre un recubrimiento interior del tubo que, mediante fluorescencia, emite radiación visible.

La energía es absorbida por el material gracias a excitaciones electrónicas, y será finalmente liberada mediante diferentes mecanismos. Para las excitaciones en las que intervienen bandas distintas, la liberación de energía puede ocurrir mediante *recombinación* de electrones y huecos de acuerdo con la reacción:

$$\textit{Electrón} + \textit{hueco} \rightarrow \textit{fotón} \qquad (21.41)$$

La emisión fotónica descrita por la Expresión (21.41) puede ser de dos tipos: **espontánea** y **estimulada**. La *emisión espontánea* es un fenómeno aleatorio, natural y el más frecuente. Cada electrón excitado, independientemente de los demás, en un instante arbitrario se desexcita y radia su propio tren de ondas con dirección, fase, plano de polarización y frecuencia distintos de los trenes de ondas correspondientes a otros electrones excitados. El haz radiado compuesto por los distintos trenes de ondas (fotones) de distintos electrones desexcitados diverge, cambia aleatoriamente de fase y de plano de polarización, y su frecuencia fluctúa. Es un haz de **luz incoherente** (Figura 21.41a).

En la *emisión estimulada*, la radiación de cada tren de ondas se produce mediante fotones que se propagan por un medio en el que existe una inversión de población (mayor cantidad de electrones en la BC, de mayor energía, que en la BV, de menor energía). El retorno de los electrones a la BV genera fotones y cada uno de ellos, por un fenómeno de resonancia, induce la radiación de otro fotón con fase, frecuencia y plano de polarización iguales a los del fotón inductor. El conjunto de trenes de ondas (fotones) idénticos se adicionan formando un haz lumínico muy intenso y no divergente, siendo invariantes su plano de polarización, su fase

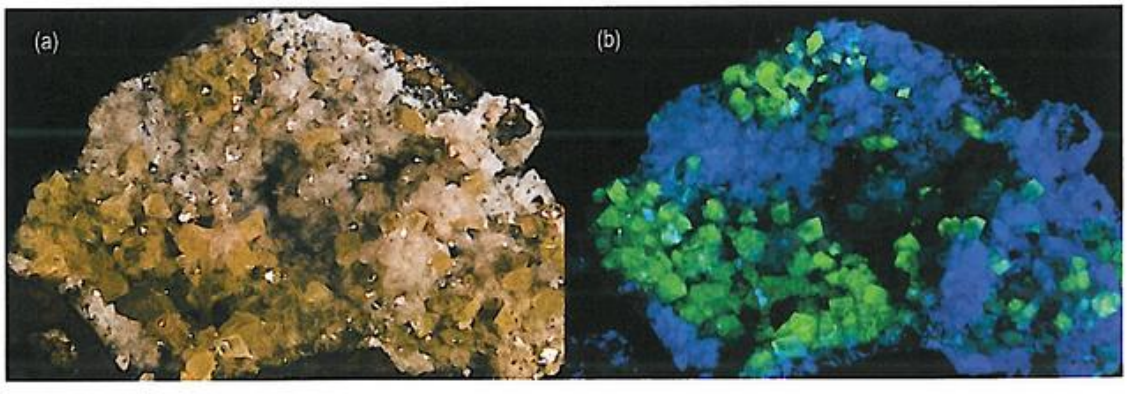


Figura 21.40. Minerales (adamita con hemimorfita) observados bajo (a) luz solar y (b) luz ultravioleta (a veces llamada *luz negra*). El cambio de color es debido a la fotoluminiscencia de los minerales bajo la luz ultravioleta. Imagen de Didier Descouens, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:ADAMITEUV.jpg.

© Ediciones Paraninfo

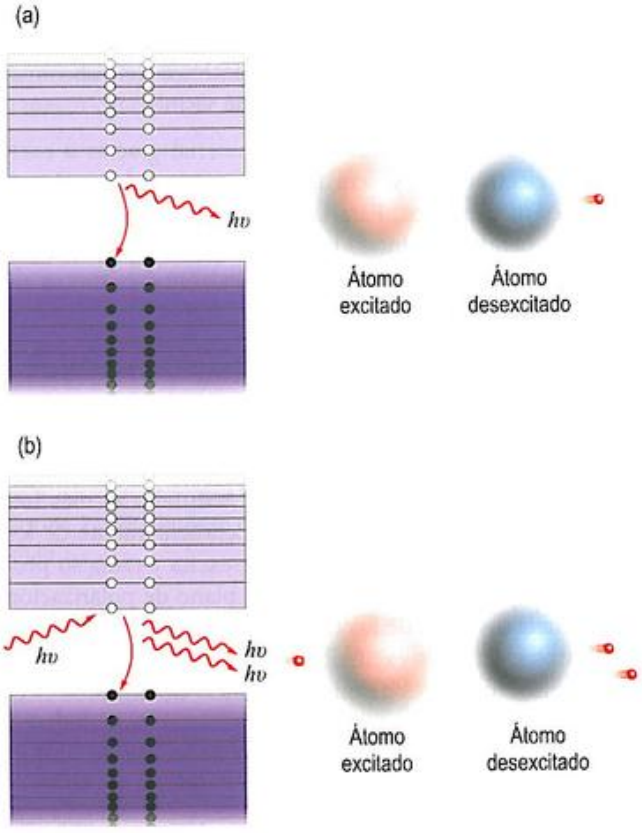


Figura 21.41. (a) Emisión espontánea: un electrón excitado experimenta espontáneamente una transición hacia un estado menos energético. (b) Emisión estimulada: un átomo excitado es golpeado por un fotón, como resultado de lo cual el átomo se desexcita emitiendo un fotón idéntico al que impactó con él. Como consecuencia de ello, se dispone ahora de dos fotones idénticos.

y su frecuencia, esto es, un haz de **luz coherente**. Einstein predijo la existencia de ese proceso en 1921 y su desarrollo técnico permitió obtener los primeros dispositivos láser[23], que se estudiarán en el apartado siguiente.

En general, cuando varias fuentes emiten en fase radiación coherente, la intensidad de la radiación es mucho mayor que si las fases estuviesen distribuidas al azar, como sucede en la radiación incoherente. Esto se debe a que, en la radiación coherente, la amplitud resultante del campo electromagnético es la suma de las amplitudes individuales, es decir, $A = A_1 + A_2 + \ldots + A_N$. Como la intensidad de la radiación es proporcional al cuadrado de la amplitud, se tendrá que:

$$I_{coherente} = (A_1 + A_2 + \cdots + A_N)^2 \qquad (21.42)$$

Por otro lado, si las fuentes emiten radiación incoherente, son las intensidades individuales las que se suman linealmente, es decir:

$$I_{incoherente} = A_1^2 + A_2^2 + \cdots + A_N^2 \qquad (21.43)$$

Si las amplitudes de todas las fuentes individuales son iguales a A, los resultados son más evidentes: $I_{coherente} = N^2A^2$, mientras que $I_{incoherente} = NA^2$. Por tanto, si el número de fuentes, N, es grande, la radiación coherente estimulada puede ser mucho más intensa que la incoherente espontánea (aun cuando el número de fuentes y la amplitud con la que emitan sean las mismas en ambos casos).

21.7.3. Dispositivos emisores de luz

Desde la irrupción del uso comercial de la electricidad, los materiales implicados en las aplicaciones destinadas a la generación de luz artificial han gozado de una importante y continuada investigación, destinada, sobre todo, a la mejora de la eficiencia. Los semiconductores han demostrado ser unos poderosos aliados en esta empresa.

Diodos emisores de luz (LED)

Los denominados *LED* son **diodos emisores de luz**[24] (de luz incoherente). Consisten, básicamente, en una unión pn polarizada directamente. Los electrones y huecos inyectados en gran cantidad en la zona de recombinación, se recombinan y liberan su energía en forma radiante (Figura 21.42a). Para que esto pueda suceder, la población de electrones en la BC debe ser superior al valor de equilibrio. Existirán, entonces, más electrones cayendo hacia la BV, emitiendo radiación, que excitados hacia la BC y absorbiendo radiación. Semejante *inversión de población* es lo que ocurre en la zona de transición de un diodo polarizado directamente. Para que la emisión sea eficiente, el material semiconductor debe tener un *intervalo prohibido directo*, esto es, la desexcitación de electrones hacia niveles inferiores debe poder hacerse sin el concurso de las vibraciones atómicas. (Por sencillo que parezca, esto no es posible en el silicio, por lo que queda descartado para esta aplicación). El diodo LED está encapsulado en un medio transparente, con una terminación esférica, a modo de lente convergente, para concentrar la luz saliente (Figura 21.42b).

Los LED pueden emitir *luz infrarroja* (para lo que se emplea GaAs) y colores visibles como el *rojo* (AlGaAs o GaAsP), *ámbar* (GaAsP), *verde* (GaP o GaN) o *azul* (SiC, ZnSe o InGaN). Hoy día, ya existen diodos que emiten en la franja UV del espectro (diamante). El color de emisión es función directa del valor del intervalo prohibido y este, como vimos

[23] La palabra *láser* procede de las siglas inglesas LASER de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, esto es, amplificación de luz por emisión estimulada de radiación.

[24] El término *LED* proviene de las siglas inglesas de *Light Emitting Diode*.

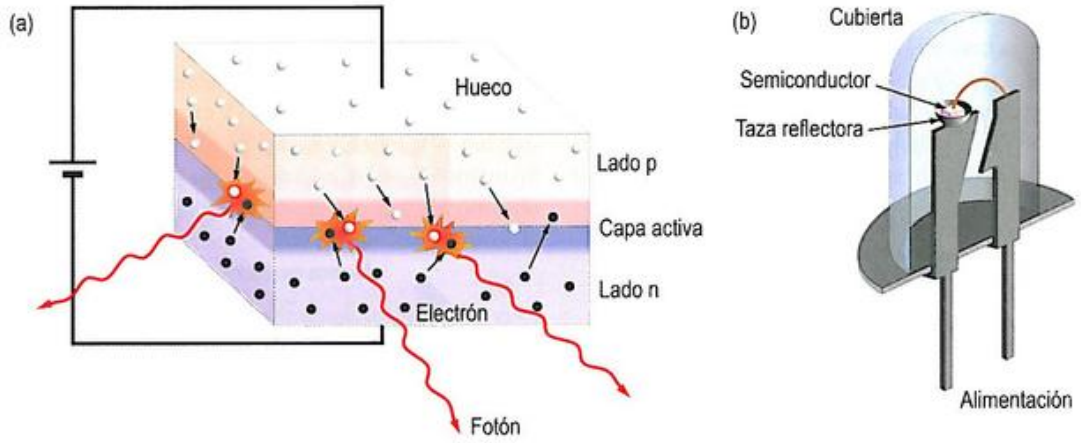


Figura 21.42. (a) Esquema de funcionamiento de un LED, como unión pn polarizada directamente. (b) Encapsulado del bloque semiconductor en una taza reflectante y embutido en vidrio con forma de lente convergente.

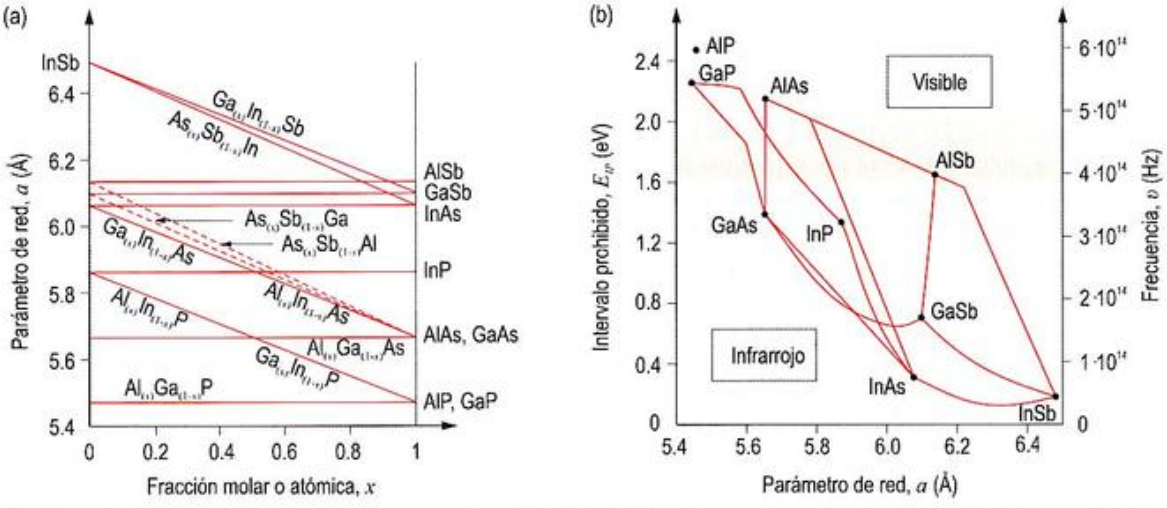


Figura 21.43. (a) Parámetro de red de las aleaciones semiconductoras en función de su composición. (b) Frecuencia de emisión en función del valor del intervalo prohibido.

en el Capítulo 18, puede diseñarse a medida, alterando la composición del material (Figura 21.43).

Los diodos emisores de luz (LED) son de gran importancia técnica por ser económicos, robustos, pequeños y eficientes fuentes de luz para dispositivos de visualización (vea la Nota 21.6 si desea ampliar información). Se utilizan como radiadores de infrarrojos (mandos a distancia) y dispositivos de iluminación y señalización (semáforos, faros de automóviles, etc.).

Láseres

Cualquier dispositivo capaz de emitir luz coherente mediante emisión estimulada de fotones procedente de átomos excitados se denomina *láser*. Ya hemos discutido anteriormente que, debido al carácter coherente, la luz láser posee una clara ventaja práctica: puede ser mucho más intensa que la incoherente espontánea.

Pero la luz láser tiene más ventajas, como es el ser altamente monocromática, es decir, de casi una sola frecuencia. Como consecuencia de ello, la luz láser puede ser enfocada en un punto de menos de 1 μm de diámetro, lo que no puede hacerse con la luz blanca, debido a la descomposición cromática que ya hemos descrito. Otra destacada característica de la luz láser es su fuerte colimación, es decir, un haz de luz láser está formado por rayos que se propagan paralelamente durante grandes distancias[25]. La Figura 21.44 resume gráficamente las principales características de la luz láser.

Ahora bien, ¿cómo puede generarse la luz láser? Todo dispositivo láser requiere dos elementos imprescindibles:

[25] Téngase en cuenta, por ejemplo, que la sección transversal de un haz láser transmitido hasta la Luna, a unos 384 400 km de la Tierra, es de solo 3 km de diámetro.

© Ediciones Paraninfo

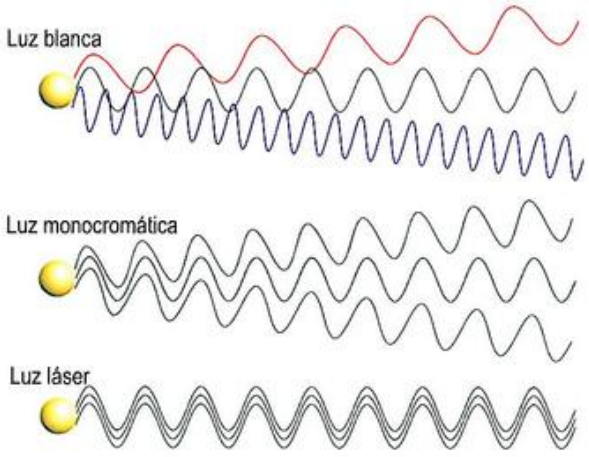


Figura 21.44. Comparación de luz blanca y de luz monocromática con luz láser. Las características que definen la luz láser son su monocromaticidad y su coherencia.

(1) un *medio excitado* o *activo* en el que se ha conseguido una inversión de población de los electrones, y (2) un *resonador óptico* (*cavidad*) que obligue a la radiación producida a propagarse por el medio excitado contenido en la cavidad, en una dirección dada, en ambos sentidos (Figura 21.45).

En un láser de estado sólido, el propio bloque de material excitable constituye la cavidad, franqueada en dos extremos opuestos por sendos espejos (uno de ellos parcialmente transparente). Los átomos son excitados por un tubo de destellos mediante la inyección de energía, proceso que se denomina *bombeo* (Figura 21.46a). Cuando los átomos son excitados, sus electrones pasan a ocupar niveles de mayor energía. Entonces, algunos átomos emiten espontáneamente un fotón y retornan a su estado original, no excitado (Figura 21.46b). Un fotón emitido de forma espontánea puede interaccionar con un átomo excitado, estimulando en este la emisión de otro fotón, idéntico al primero (Figura 21.46c). El proceso se propaga en cadena: cada fotón estimula un

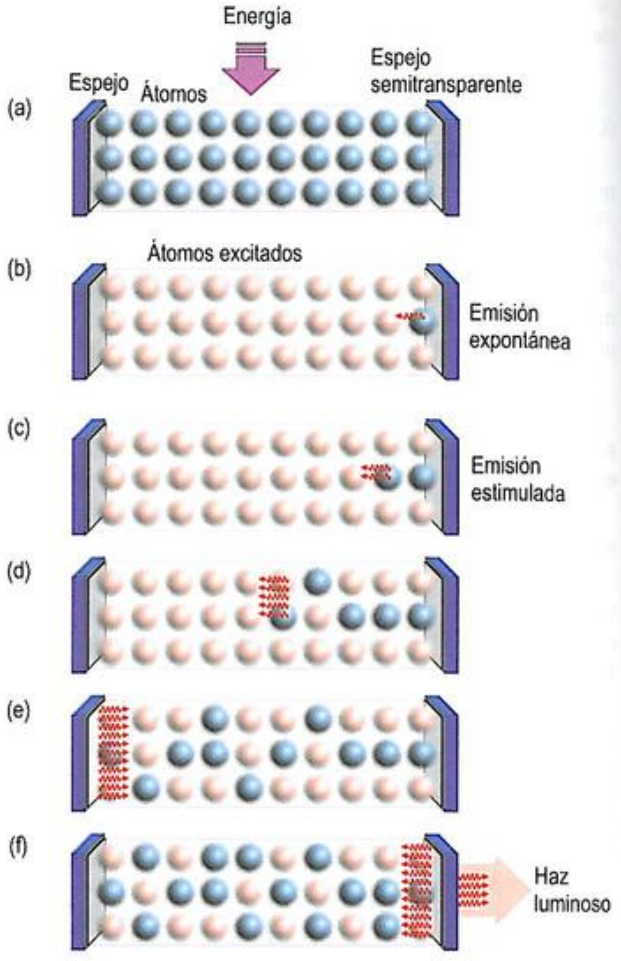


Figura 21.46. Etapas de funcionamiento de un láser de estado sólido: (a) Excitación energética (por ejemplo mediante bombeo óptico). (b) Emisión espontánea de algunos fotones. (c) Estos fotones interaccionan con átomos excitados y estimulan la emisión de nuevos fotones, idénticos a los primeros. (d) Propagación de la emisión estimulada. (e) Algunos fotones se reflejan en el espejo y siguen estimulando átomos. (f) Otros fotones logran salir de la cavidad a través del espejo semitransparente y forman un haz coherente (radiación láser).

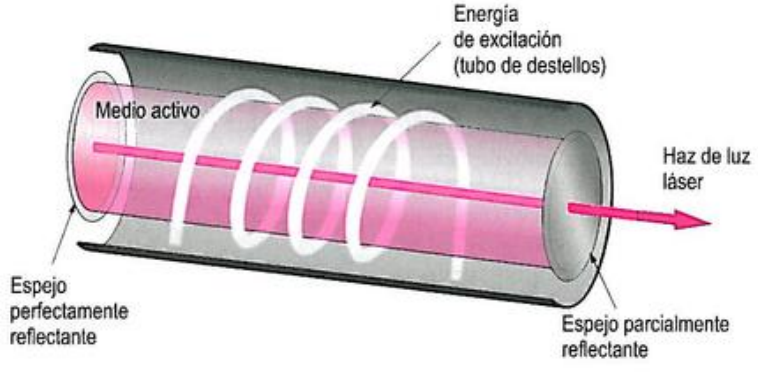


Figura 21.45. Componentes principales de un dispositivo láser (sólido, líquido o gas). La energía de excitación puede ser aportada de muchas formas, pero la forma más típica es la que se denomina *bombeo óptico*, consistente en la iluminación de la cavidad con la luz generada por un tubo fluorescente, que produce destellos.

nuevo átomo excitado que se desexcita emitiendo un nuevo fotón, idéntico (Figura 21.46d). La mayoría de los fotones se reflejan en el espejo y desencadenan nuevas emisiones de fotones en otros átomos (Figura 21.46e). No obstante, algunos fotones logran salir de la cavidad a través del espejo parcialmente reflectante y forman un haz coherente que constituye la radiación láser (Figura 21.46f). Gracias al aporte continuo de energía y a la consiguiente excitación de los átomos, la emisión láser no cesa.

Para describir el efecto láser desde el punto de vista energético, vamos a considerar dos bandas de energía, muy estrechas, y que llamaremos B_1 y B_2. Supongamos por un momento que se ha producido una inversión de población de electrones, esto es, que la banda más alta (B_2) contiene más electrones que la banda inferior, B_1, (Figura 21.47a). Además, se asumirá que, por la naturaleza de las propias bandas, los electrones tienden a permanecer en B_2 una cantidad apreciable de tiempo, aunque acabarán descendiendo a la banda B_1. Si la diferencia de energía entre el estado inicial y final es E_{21}, entonces, como consecuencia de este descenso, se emitirá un fotón con energía $E_{21} = h\upsilon_{21}$ (Figura 21.47b). Este fotón estimula a que un segundo electrón descienda a la B_1, lo que provoca la emisión de otro fotón que «oscilaría en fase» con el primero. En consecuencia, los dos fotones tendrían «fases coherentes» (Figura 21.47c). A su vez, ambos fotones pueden estimular el descenso de más electrones (Figura 21.47d) y así sucesivamente, haciendo crecer el número de fotones en un proceso de avalancha.

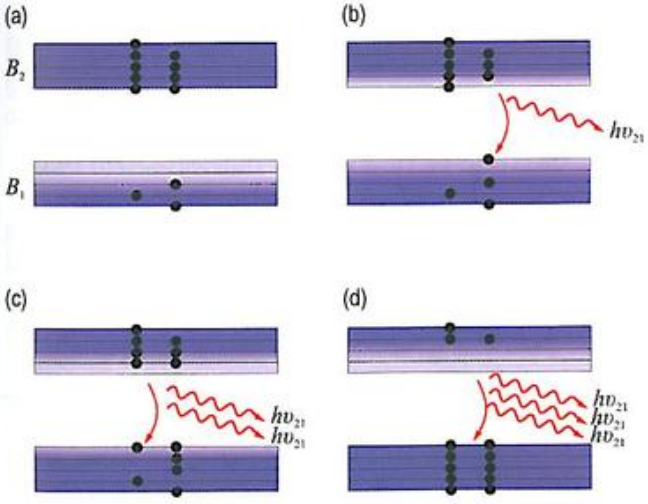


Figura 21.47. Representación esquemática de la emisión estimulada entre dos bandas muy estrechas B_2 y B_1. (a) Situación inicial, (b) emisión de un fotón con energía E_{21}, (c) y (d) estimulación de la emisión de otros fotones de energía E_{21}, coherentes con el primero.

Una inversión de población aún más grande se consigue mediante un láser de tres (o cuatro) niveles, en el que la banda más alta es más ancha que las demás, para facilitar la eficiencia del bombeo (Figura 21.48). (De hecho, los láseres de dos niveles no funcionan en la práctica). En este caso, el primer descenso (de B_3 a B_2) es no radiativo, es decir, que se produce sin emisión de fotones, lo que solo es posible con el concurso de las vibraciones de la red, que absorben la energía liberada.

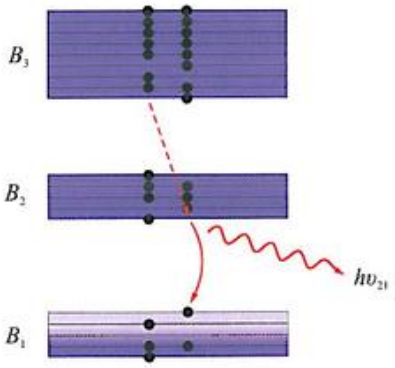


Figura 21.48. Láser de tres niveles. El descenso no radiante, asistido por vibraciones, es marcado por una línea discontinua. El efecto láser sucede entre los niveles B_2 y B_1. Se consigue una alta eficiencia de bombeo en B_3, y una alta inversión de población en B_2.

Existen diversos tipos de láser que se clasifican dependiendo de la naturaleza del medio activo: *láser gaseoso* (quizá el más conocido sea el de He-Ne, el primero de su categoría en ser ensayado), *láser líquido* (como los láseres de tinte o colorante orgánico, como la rodamina o la fluoresceína, que pueden ser utilizados en un rango mucho más amplio de frecuencias, cambiando el colorante o haciendo mezclas con varios de ellos) o *láser sólido* (como el láser de rubí, el primer láser visible, inventado en 1960, pero también los más modernos basados en semiconductores).

La principal ventaja del láser de semiconductor es su mayor rendimiento (la energía lumínica obtenida es alta frente al consumo energético necesario para la excitación, que es de origen eléctrico) y, sobre todo, su capacidad para radiar continuamente y para modular la intensidad. Además de su alta eficiencia, los láseres de semiconductor son pequeños, por lo que constituyen la base de muchos productos comerciales y técnicos, entre ellos, punteros de luz, metros, y reproductores de CD y de DVD, entre otros.

Dentro de la modalidad de láseres gaseosos, ha experimentado un fuerte desarrollo el denominado *láser de excímeros*. La palabra *excímero* proviene del término inglés *excimer*, que es una abreviatura de la expresión *excited dimer* (*dímero excitado*). Un dímero es una entidad química (no necesariamente una molécula) constituida por la unión débil o fuerte de dos subunidades (meros). Un láser de excímero típicamente utiliza una mezcla de gas inerte (argón, kriptón o xenón) y de un gas reactivo. Con las condiciones de esti-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

mulación eléctrica apropiadas, se puede originar el dímero, que existe solo en estado excitado y que, por desexcitación, puede generar luz en el intervalo ultravioleta. Actualmente este tipo de láseres se emplea en fotolitografía UV y en cirugía ocular. Actualmente se investiga en los posibles desarrollos de un láser eficiente de rayos X.

La Tabla 21.9 muestra las propiedades de algunos láseres convencionales ampliamente utilizados. Los láseres pueden funcionar en modo continuo o, para altas potencias de salida, en modo pulsante.

Debido a su amplio uso en la actualidad, conviene que nos detengamos brevemente en la descripción de un láser semiconductor. La «cavidad» de este tipo de láser consiste en un bloque de semiconductor (como GaAs) constituido por dos regiones contiguas fuertemente dopadas (aproximadamente 10^{24} impurezas/m^3) de tipo n y p, que se polarizan directa-

Ejercicio resuelto 21.13

Un láser de rubí (alúmina con impurezas de cromo) está formado por un cristal en forma de cilindro de 5 cm de largo y 1 cm de diámetro, que contiene una impureza de ion Cr^{3+} por cada 3000 iones de Al^{3+}. Cuando los iones de cromo se desexcitan, emiten fotones de $4.32 \cdot 10^{14}$ Hz mediante un mecanismo de tres niveles. Si todos los iones de cromo se encuentran en estado metaestable y ninguno en el estado estable, indique qué cantidad de energía podría liberarse en un pulso de luz láser si todos estos iones descendieran simultáneamente al estado fundamental mediante emisión estimulada.

Datos: δ (rubí) = 3.7 g/cm^3, M(Al) = 26.98 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Tabla 21.9. Propiedades de algunos materiales con acción láser.

Tipo de láser	Frecuencia (Hz)	Divergencia del haz (mrad)	Potencia máxima de salida (W)	Breve descripción
		Medio Gaseoso		
Helio-Neón	Variable, comúnmente $4.74 \cdot 10^{14}$	1	Modo continuo: 10^{-3} - 10^{-2}	Empleado en lectores de códigos de barras
CO_2	$3.13 \cdot 10^{13}$ y $2.83 \cdot 10^{13}$	2	Modo continuo: 1.0 - $1.5 \cdot 10^4$ Modo pulsante (100 ns): ~10^5	Empleado en soldadura, corte de materiales, medicina. Su eficiencia está por encima del 10 %
		Medio Sólido		
Rubí (Al_2O_3 dopada con Cr^{3+})	$4.32 \cdot 10^{14}$	10 5	Modo continuo: (solo a *T* criogénicas) ~5 Modo pulsante: (1 - 3 ms) ~10^6 - 10^8	Láser de tres niveles con bombeo óptico. Baja eficiencia (0.1 %). Poco usado actualmente
Neodimio (vidrio o YAG* dopado con Nd^{3+})	$2.82 \cdot 10^{17}$	3 - 8	Modo continuo: 10^3 Modo pulsante: (0.1 μs-1 μs) ~10^4	Láser de cuatro niveles con bombeo óptico. Eficiencia del 2 %
InGaN	$7.41 \cdot 10^{14}$		Modo continuo: 0.2 Modo pulsante: ~10	Empleado en lectores Blu-ray.
GaAs	$3.45 \cdot 10^{14}$	250	Modo pulsante: (100 ns): ~10 - 30	Pequeño tamaño, conversión directa de energía eléctrica en lumínica. Alta eficiencia (10 % - 55 %)
		Medio Líquido		
Tintes (tintes orgánicos en disolventes)	$3 \cdot 10^{14}$ - $1 \cdot 10^{15}$	3 10	Modo continuo: ~0.1 Modo pulsante (6 ns): ~10^5	Amplio rango de frecuencias y, además, son ajustables

* El YAG es el granate de aluminio-itrio ($Y_3Al_2O_{15}$). Las siglas inglesas corresponden a *Yttrium Aluminium Garnet*.

mente (Figura 21.49). Esto hace que, si la tensión aplicada es suficientemente alta, los electrones puedan superar el intervalo prohibido y ser excitados desde la BV a la BC. En este caso, se observa una inversión de población de los electrones en la zona de transición entre las regiones p y n. La recombinación estimulada (y no espontánea) de electrones y de huecos provoca la luz láser. Las dos caras opuestas de esta unión pn se fabrican paralelas y se pulen según planos cristalinos. Las otras caras se dejan sin preparar para suprimir la emisión láser en las direcciones no deseadas. No suele ser necesario un revestimiento reflectante de la ventana ya que la reflectividad del semiconductor es del orden del 35 %, lo que permite que parte del haz salga al exterior y otra parte permanezca en el material alimentando el proceso de emisión de fotones.

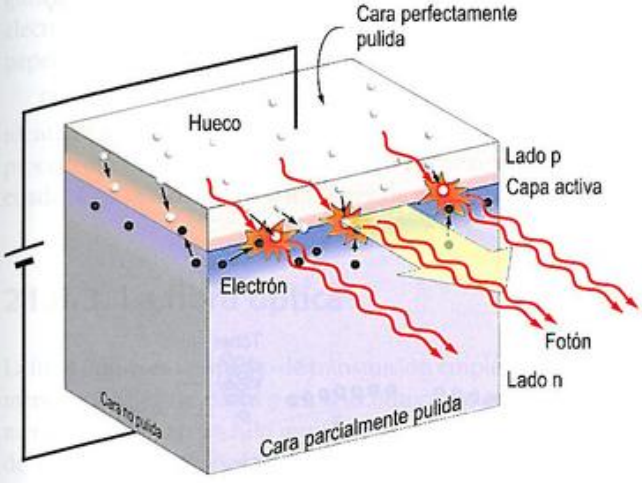


Figura 21.49. Representación esquemática de un dispositivo láser de semiconductores. Las caras pulidas (reflectantes) constituyen la «cavidad» del láser. La luz emerge del plano de la unión del diodo.

La frecuencia de un láser de GaAs binario es aproximadamente de $3.45 \cdot 10^{14}$ Hz. Esta frecuencia no es, sin embargo, la más ventajosa para las aplicaciones en el campo de las telecomunicaciones, pues algunos vidrios la extinguen significativamente (y la fibra óptica está hecha de vidrio). Una frecuencia deseable sería de $2.31 \cdot 10^{14}$ Hz, pues la extinción en el vidrio pasa por un mínimo. Afortunadamente, el intervalo prohibido, que es lo que determina la frecuencia a la que un láser emite luz, puede ajustarse hasta cierto punto mediante la utilización de compuestos semiconductores ternarios o cuaternarios. El $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ desempeña un importante papel para propósitos de telecomunicaciones debido a que las frecuencias de emisión de estos compuestos pueden variar entre $1.94 \cdot 10^{14}$ y $3.39 \cdot 10^{14}$ Hz (lo que corresponde a intervalos prohibidos de entre 1.4 y 0.8 eV). En otras palabras, la anteriormente indicada frecuencia de $2.31 \cdot 10^{14}$ Hz puede ser convenientemente obtenida mediante un láser de fosfuro-arseniuro de galio-indio.

21.8. Otras aplicaciones ópticas

Los dispositivos emisores de luz no son las únicas aplicaciones en las que las propiedades ópticas de los materiales desempeñan un papel protagonista. Aunque la lista podría ser verdaderamente larga, aquí solo describiremos algunas de ellas: la célula fotovoltaica, el principio de funcionamiento de las fotocopiadoras, de la fibra óptica y de algunos dispositivos de almacenamiento óptico.

21.8.1. Célula fotovoltaica

Una **célula fotovoltaica** o **fotocélula** es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía luminosa (normalmente procedente del sol) en energía eléctrica. Simplificadamente, la energía de los fotones es empleada para producir una tensión eléctrica (continua) que puede servir para alimentar un circuito.

Cuando un semiconductor se expone a la luz, los fotones incidentes arrancan electrones, originando huecos. Normalmente, los electrones encuentran rápidamente huecos con los que recombinarse; la energía proporcionada por el fotón termina disipándose en forma de calor. El principio de funcionamiento de una célula fotovoltaica consiste en obligar a los electrones y a los huecos a avanzar hacia lados opuestos del material, para evitar su posible recombinación. De este modo, se establecerá una diferencia de potencial, tal como ocurre en una pila.

En cierto sentido, el proceso descrito es el inverso del que tiene lugar en un LED. Así pues, esencialmente, una fotocélula está constituida por una unión pn, pero que, a diferencia de los LED, está inversamente polarizada. La capa n, con más electrones disponibles aportados por las impurezas donantes, es la que se expone a la radiación. Debido a la polarización inversa, cuando un fotón rompe un enlace, el electrón libre y el hueco originados, bajo el efecto del campo eléctrico impuesto, se moverán en sentidos opuestos, de modo que los electrones se acumularán en la región n (que se convierte en el polo negativo) y los huecos se acumularán en la región p (que se convierte en el polo positivo). El circuito que mantiene la polarización inversa consume menos energía que la que se genera. El excedente es la energía aprovechable para el funcionamiento de algún dispositivo (iluminación, resistencia para calentamiento de fluidos, etc.), o para ser almacenada en baterías.

Además de la unión pn, que constituye el corazón de la fotocélula, es preciso añadir contactos eléctricos que permitan el paso de la luz. En la práctica, esto se consigue mediante contactos de rejilla. Se añade también una capa antirreflectante (usualmente TiO_2 o Si_3N_4) para garantizar la correcta absorción de fotones (Figura 21.50). Es habitual disponer

© Ediciones Paraninfo

también de una capa (en algunos diseños, son regiones aisladas dentro de la capa p) denominada p^+, enriquecida en huecos, con el objeto de disminuir la resistencia de contacto entre la capa p y el electrodo positivo (que suele ser de Al).

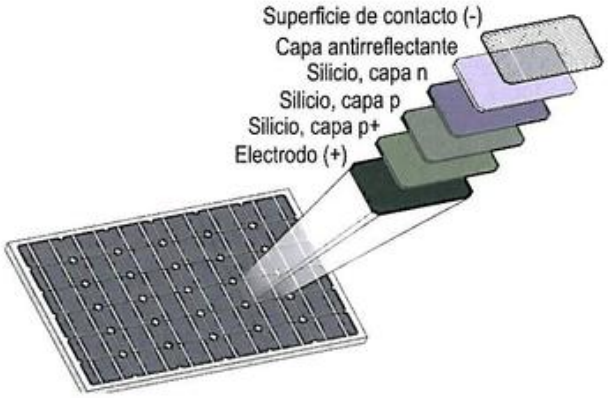


Figura 21.50. Esquema de una célula fotovoltaica. Un panel está formado por muchas células.

Para que la célula funcione y aproveche bien el espectro solar, el valor del intervalo prohibido del semiconductor no puede ser cualquiera; debe ser menor que la energía del infrarrojo cercano al rango visible. Con el fin de aumentar este aprovechamiento, se han diseñado *fotocélulas multiunión*, en las que se superponen varias uniones semiconductoras con intervalos prohibidos distintos.

La mayor parte de las células fotovoltaicas se fabrican en la actualidad a partir de silicio monocristalino (muy caras) o a partir de silicio amorfo (mucho más baratas). La eficiencia de conversión media obtenida por las primeras varía entre el 15 y el 20 %, mientras que para las segundas es de aproximadamente el 6 %. No obstante, también están disponibles en el mercado las llamadas *fotocélulas multicapa*, normalmente de arseniuro de galio, que alcanzan eficiencias del 30 %. Algunos prototipos en fase de investigación han superado el rendimiento del 40 %.

La vida útil media a máximo rendimiento se sitúa en torno a los 25 años, periodo a partir del cual la potencia obtenida disminuye considerablemente.

21.8.2. Fotocopiadoras

Según vimos en el Capítulo 18, la conductividad de los materiales semiconductores depende del número de portadores presentes. Cuando un material absorbe luz, puede hacerlo aumentando su energía térmica (asociada a las vibraciones de la red) o excitando electrones de la BV a la BC (es decir, creando electrones de conducción y huecos). En este último caso, aumenta el número de portadores de carga y con ello la conductividad. Este efecto por el cual la luz hace variar la conductividad de un material se denomina **fotoconductividad**. Este principio tiene una aplicación inmediata en dispositivos detectores de luz (*bolómetros*), pero tiene otras no tan evidentes, como la **xerografía**[26].

La xerografía es un proceso de impresión en seco que emplea electricidad estática para la reproducción o copiado de documentos o imágenes. El proceso fue inventado en 1938 por el físico Carlson, cuando tenía solo 32 años[27], y es la tecnología base de las actuales fotocopiadoras e impresoras láser.

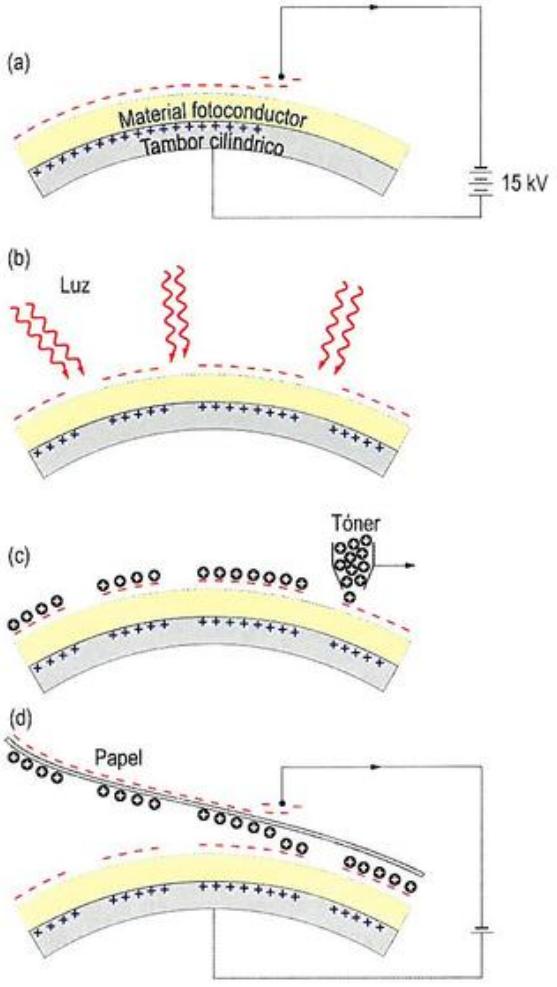


Figura 21.51. Diferentes etapas del proceso de fotocopiado: (a) carga del material fotoconductor, (b) descarga selectiva, (c) aplicación del tóner y (d) transferencia del tóner al papel.

[26] La palabra *xerografía* deriva del término griego *xeros*, que significa «seco», y *grafos*, que significa «escritura».

[27] En 1947, una pequeña empresa del norte de Nueva York, *The Haloid Company* apostó por el descubrimiento, adquiriendo los derechos de su explotación. La compañía continuó desarrollando la tecnología hasta lanzar, en 1959, una copiadora automática de papel para oficinas, la Xerox 914. Este diseño ya era capaz de hacer copias en blanco y negro en papel común, de forma simple, rápida y automática. El producto tuvo tal éxito que la empresa cambió su propio nombre en 1961 y pasó a llamarse *Xerox Corporation*, que es como se conoce hoy día.

Para la reproducción en blanco y negro, el funcionamiento no es demasiado difícil de entender (Figura 21.51). Una superficie de material fotoconductor es cargada uniformemente con electricidad estática (Figura 21.51a). Dicha superficie es expuesta a luces y sombras, procedente de la página que desea copiarse. Como consecuencia, las zonas expuestas a luz se descargan, mientras que las que no recibieron luz quedan cargadas. (La luz vuelve fotoconductor al material, de modo que la carga depositada es canalizada y evacuada). El resultado de esta primera etapa es que se ha conseguido transferir el dibujo a la superficie fotoconductora; las zonas descargadas representan las zonas blancas, y las cargadas, las zonas oscuras (Figura 21.51b). Un pigmento en polvo (tinta seca mezclada con algún adhesivo, o tóner) se fija en estas áreas cargadas, gracias de nuevo a la electricidad estática (Figura 21.51c), que es transferida al papel mediante un campo electrostático (Figura 21.51d). Finalmente, la tinta se fija al papel mediante el uso de calor y de presión.

El proceso de fotocopiado a color exige cuatro procesos idénticos al anteriormente descrito. En cada etapa, la imagen procedente del original es sometida a un filtro de color adecuado. Cada etapa emplea un tóner de color diferente.

21.8.3. La fibra óptica

La fibra óptica es un medio de transmisión empleado habitualmente en redes de datos y en telecomunicaciones. Esencialmente, consiste en un hilo muy fino de material transparente, de vidrio cerámico o de material polimérico, por el que se envían pulsos de luz que representan los datos («1» y «0») (Figura 21.52). El haz de luz viaja por la fibra completamente confinado. La fuente de luz puede ser un dispositivo emisor de luz láser o un LED.

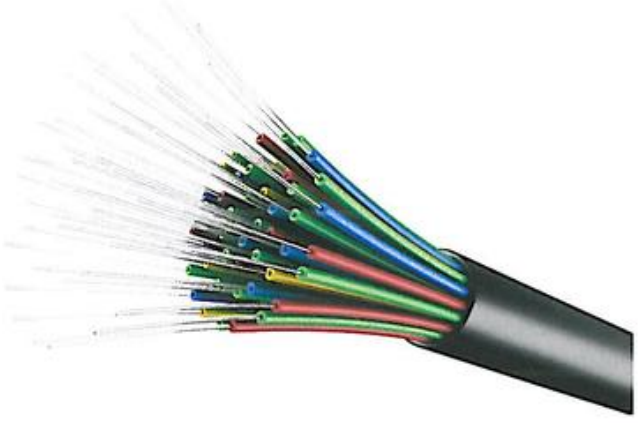


Figura 21.52. Haz de fibras ópticas, con cubierta polimérica.

Las fibras ópticas permiten enviar gran cantidad de datos a grandes distancias, con velocidades similares a las de la radio y superiores a las de un cable convencional, con la ventaja de la inmunidad a las interferencias electromagnéticas.

Cada filamento consta de un núcleo central de material (polimérico o cerámico, como el óxido de silicio o el germanio) con un alto índice de refracción, rodeado de una capa de un material similar, pero con un índice de refracción ligeramente menor (Figura 21.53a). La clave de su funcionamiento reside en el fenómeno conocido como **reflexión total**. Este fenómeno no es exclusivo de las fibras ópticas, pero tiene un aprovechamiento perfecto en estas: siempre que la luz alcance una superficie que limite con un medio de índice de refracción menor al del medio del que proviene, se reflejará parcial o totalmente, si el ángulo de incidencia es apropiado. De este modo, si la luz incide en la fibra con un ángulo inferior al denominado *ángulo de aceptación*, no podrá escapar del núcleo, por lo que avanzará prácticamente confinada (guiada) dentro de este, reflejándose una y otra vez en su superficie, en ángulos muy abiertos (Figura 21.53b). De esta manera, pueden guiarse las señales luminosas, sin pérdidas, a lo largo de grandes distancias.

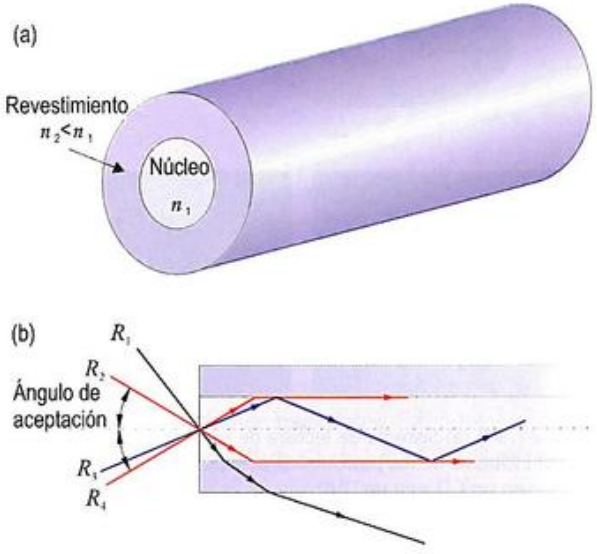


Figura 21.53. (a) Sección de una fibra óptica que muestra su núcleo y revestimiento. (b) Propagación de un rayo luminoso por el interior de una fibra óptica. Todos los rayos incidentes entre R_2 y R_4 se propagan por la fibra.

21.8.4. Dispositivos de almacenamiento óptico

Los CD y los DVD son dispositivos que almacenan la información en forma digital. Ya sean de solo lectura (ROM, de *Read Only Memory*) o grabables (R, de *Recordable*, o RW, de *ReWritable*), la principal ventaja de estos discos es que la cabeza de lectura/escritura está alejada de la superficie, por lo que se evitan contactos que pudieran producir desgaste mecánico.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Discos ópticos de solo lectura

El funcionamiento básico de lectura de un CD-ROM o de un DVD-ROM se muestra en la Figura 21.54a, donde puede verse cómo la luz procedente de un diodo láser es enfocada sobre una diminuta región de un disco que gira rápidamente.

La superficie del disco está cubierta con minúsculas marcas, con diferente reflectividad que el fondo del disco, de acuerdo a un cierto patrón y que representan los bits de datos (Figura 21.54b). La luz láser reflejada por el disco es enfocada sobre un detector que genera una señal eléctrica en forma de una serie de pulsos correspondientes al patrón de datos registrado en el disco.

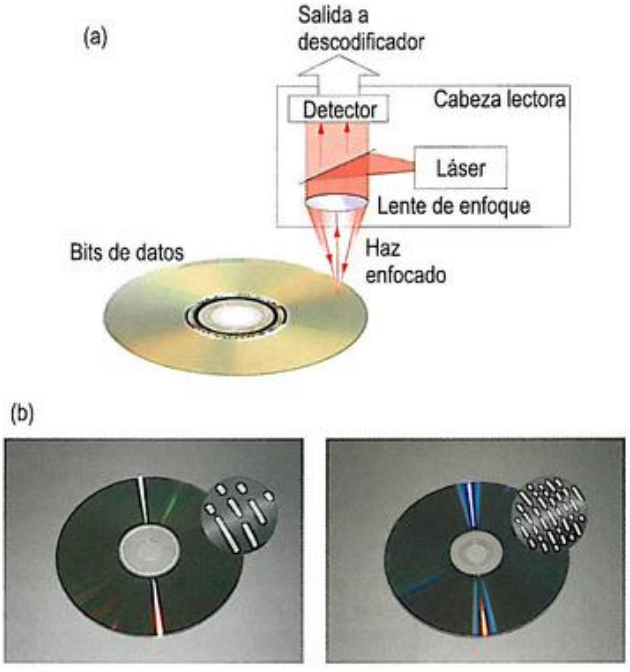


Figura 21.54. (a) Sistema de lectura de un CD-ROM o de un DVD-ROM. (b) Esquema de los patrones de la superficie que guardan la información en un CD y en un DVD.

Debido a que el haz del diodo láser puede ser enfocado sobre una región que cubre aproximadamente un diámetro de una longitud de onda, esto significa que el uso de diodos láser rojos de $3.85 \cdot 10^{14}$ Hz (de AlGaInP o AlGaAs, en los lectores de CD-ROM) permite que cada una de las marcas del disco cubra aproximadamente 1 μm^2. De este modo, un CD-ROM de 12 cm de diámetro permite almacenar ~700 MB, una cifra que superaba considerablemente la densidad de almacenamiento de datos de los discos magnéticos empleados en los ordenadores hasta la década de los noventa. La posibilidad de enfocar a distinta profundidad permite igualmente el uso de discos ópticos multicapas, lo que proporciona un incremento adicional muy significativo de la cantidad de información que puede almacenarse.

Dado que los diodos láser son muy pequeños y pueden ser montados en la cabeza lectora, el acceso a la información es muy rápido (si se dispone de un *software* de control adecuado), con independencia de dónde esté localizada en el disco. Por otra parte, los diodos láser requieren poca potencia para su funcionamiento y, además, esta potencia es del mismo orden que la que se usa en los dispositivos electrónicos, lo que aumenta la compatibilidad entre la parte electrónica y la óptica.

Discos magneto-ópticos

El mayor inconveniente de los CD y de los DVD ópticos proviene de su carácter de memoria de solo lectura. Las intensas investigaciones realizadas para conseguir discos de alta densidad de almacenamiento de datos y con posibilidad de ser grabados y regrabados por el usuario han hecho posible el desarrollo del disco magneto-óptico (Figura 21.55). La diferencia fundamental de este disco con respecto a los CD/DVD-ROM consiste en una película de un material parcialmente transparente con propiedades ferrimagnéticas. Este material, ferrimagnético a temperatura ambiente, posee una magnetización que se ve modificada por encima de la temperatura de Néel del material (en esto consiste el proceso de «borrado» de la información). Tal como se muestra en la Figura 21.55, el aumento de temperatura local de una pequeña región del disco se consigue mediante el haz enfocado de un diodo láser.

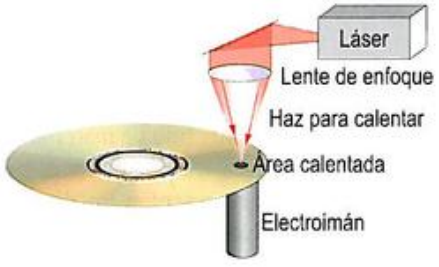


Figura 21.55. Esquema de grabación en un disco magneto-óptico.

Una vez que se ha alcanzado la temperatura adecuada, la pequeña región es magnetizada en la dirección impuesta por un electroimán (proceso de «grabado» de la información). Observe que la grabación de datos es puramente magnética, pero, debido a que la magnetización se realiza en dirección normal al disco y a que pueden magnetizarse regiones muy localizadas, se consiguen unas densidades de almacenamiento de datos muy altas.

La lectura del disco magneto-óptico se realiza mediante un procedimiento similar al de los CD/DVD-ROM, aunque en este caso se aprovecha el hecho de que cuando un haz polarizado incide sobre un material magnetizado, se produce un haz reflejado cuya polarización depende de la dirección de magnetización del material reflectante (*efecto Kerr*). Detectando, por tanto, los estados de polarización del haz reflejado por la película magnetizada del disco, y traduciéndose en pulsos eléctricos, se consigue recuperar el patrón de datos grabado previamente de forma magnética.

PROBLEMAS PROPUESTOS

21.1. Una lámina de un material eléctricamente aislante se coloca en el vacío y se hace incidir sobre ella un haz de luz con una inclinación de 40° con respecto a la normal a la superficie, midiéndose un ángulo de 25°, también con respecto a la normal, para el haz refractado. Para dicho material, determine:

a) El índice de refracción.

b) La constante dieléctrica.

Datos: $n_{vacío} = 1$ y $\mu_r = 0.99995$.

Solución: (a) $n = 1.52$. (b) $\varepsilon_r = 2.31$.

21.2. Estime la parte real del índice de refracción del GaAs a $5.09 \cdot 10^{14}$ Hz sabiendo que su índice de amortiguamiento a esa frecuencia es de 0.24, su susceptibilidad magnética es de $-16.2 \cdot 10^{-6}$, y que su conductividad eléctrica es $1.6 \cdot 10^{-3}$ $(\Omega \cdot m)^{-1}$. Compare el resultado con el valor experimental de 3.94.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ $A \cdot s \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$.

Solución: $n = 2.68 \cdot 10^{-8}$.

21.3. La intensidad de un haz de luz de frecuencia $6.12 \cdot 10^{14}$ Hz se reduce un 37 % cuando se propaga 9 nm en un determinado material. Calcule la fracción de intensidad incidente, de la misma frecuencia, que sería capaz de atravesar una muestra del mismo material con un espesor de 15 nm.

Datos: $c = 3 \cdot 10^8$ $m \cdot s^{-1}$.

Solución: 18.9 %.

21.4. Determine la frecuencia umbral de un metal sabiendo que cuando sobre una película de dicho material, de 20 nm de espesor, incide un haz de luz de frecuencia $4.5 \cdot 10^{14}$ Hz, solo el 25 % de la intensidad incidente es capaz de atravesarlo.

Datos: $c = 3 \cdot 10^8$ $m \cdot s^{-1}$ y $\mu_r = 1.00015$.

Solución: $\upsilon_p = 1.71^8 \cdot 10^{15}$ s^{-1}.

21.5. Se colocan, por separado, láminas muy delgadas de Sn (gris), CdS y AlN, y se les hace incidir un haz de luz blanca. Comente qué colores se verían a través de estas, y de qué colores se verían dichos materiales.

Datos: E_{IP}(Sn gris) = 0.08 eV, E_{IP}(CdS) = 2.50 eV, E_{IP}(AlN) = 6.20 eV, $c = 3 \cdot 10^8$ $m \cdot s^{-1}$, $h = 4.14 \cdot 10^{-15}$ eV y λ de la luz blanca = 0.39 - 0.78 μm.

Solución: Sn (gris) es negro y opaco. CdS es de un color entre rojo-verde y, a través de este, pasa el azul-violeta. AlN es incoloro y, a través de este, pasan todos los colores (luz blanca).

21.6. Compare el error cometido al calcular la reflectividad de un metal como el oro y de una cerámica como la alúmina, según se tenga en cuenta o no el índice de amortiguamiento.

Datos: Tome los datos de la Tabla 21.4.

Solución: En la cerámica, la diferencia es inapreciable, lo que no ocurre con el metal.

21.7. Demuestre que el ángulo de incidencia para que se produzca polarización por reflexión viene dado por la expresión $\theta_P = \arctan(n_2/n_1)$. Determine, además, el ángulo de incidencia para el que se polariza parcialmente la luz del sol cuando incide sobre el mar.

Datos: $n_{agua} = 1.33$ y $n_{aire} = 1$.

Solución: 53.06°.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

21.8. Desea fabricarse un blindaje para radiación infrarroja, para evitar ser detectados por sistemas basados en la captación de este tipo de radiación. Teniendo en cuenta que el intervalo de frecuencias del IR es de $3.85 \cdot 10^{14}$ - $4.84 \cdot 10^{14}$ Hz, escoja, de entre los materiales siguientes, el más adecuado para este fin.

Material	ρ ($\Omega \cdot$m)
Aluminio	$26.55 \cdot 10^{-9}$
Hierro	$97.1 \cdot 10^{-9}$
Poliestireno	10^{18}
Vidrio sódico-cálcico	10^{10}

Solución: Aluminio.

21.9. Se pretende fabricar un láser de dos niveles con GaAs intrínseco, con el requisito de que el haz láser pueda atravesar completamente una lámina de CdS de 1 mm de espesor.

a) Indique si es esto posible.

b) En caso de no serlo, explique cómo podría solucionarse el problema.

Datos: E_{IP}(GaAs) = 1.42 eV, E_{IP}(CdS) = 2.50 eV y $h = 4.14 \cdot 10^{-15}$ eV.

Solución: (a) No. (b) Dopado del GaAs.

21.10. La fibra óptica está fundamentada en un proceso de reflexión total.

a) Determine la expresión que permite calcular el ángulo de incidencia máximo (ángulo de aceptación) para que se produzca dicha reflexión completa.

b) Calcule el ángulo de aceptación para el caso de una fibra realizada en un material con índice de refracción 1.46, con una funda con índice 1.43.

Solución: a) $\theta_a = \text{arc sen}\left(n_t/n_a\right)$, donde los subíndices a y t se refieren a «aceptación y «transmisión», respectivamente. b) 78.36°.

PREGUNTAS TIPO TEST

21.1. Las frecuencias de la radiación infrarroja son más altas que las de la radiación ultravioleta.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.2. Para un material eléctricamente aislante, la velocidad de propagación de la luz a través de este es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del producto de su permisividad eléctrica y de su permeabilidad magnética.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.3. Suponga un haz de luz viajando por un medio 1 y que pasa a un medio 2:
a) Cuanto mayor sea el índice de refracción del medio 2, menor será el ángulo de refracción.
b) Cuanto mayor sea el índice de refracción del medio 2, mayor será el ángulo de refracción.
c) El índice de refracción de cualquiera de los dos medios es directamente proporcional a la velocidad de la luz en ese medio.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

21.4. Vidrios con número de Abbe superior a aproximadamente 50 son los más deseables para aplicaciones en las que se necesite una baja aberración cromática.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.5. La birrefringencia, cátodo-luminiscencia y fotoelasticidad son ejemplos de fenómenos de anisotropía óptica.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.6. El coeficiente de amortiguamiento, β, es, en general, muy pequeño para materiales:
a) Metálicos, poliméricos y cerámicos.
b) Poliméricos, cerámicos y moleculares.
c) Metálicos, poliméricos y moleculares.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

21.7. La intensidad de onda luminosa transmitida a través de un medio se expresa mediante:
a) $I_T(z) = I_0' \exp(4\pi\upsilon k_c/c)$.
b) $I_T(z) = I_0' \exp(-4\pi k_c c/z\upsilon)$.
c) $I_T(z) = I_0' \exp(-4\pi\upsilon k_c z/c)$.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

21.8. La profundidad de penetración característica es la distancia a la que la intensidad de la onda de luz que viaja a través de un material se ha reducido en un 73 %.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.9. El CdS, con un intervalo prohibido de 2.4 eV, es:
a) Transparente para radiaciones de energía superior a 2.4 eV.
b) Transparente para radiaciones de energía inferior a 2.4 eV.
c) Transparente para radiaciones de energía superior al doble de 2.4 eV.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

21.10. Como el coeficiente de amortiguamiento en materiales poliméricos y metálicos suele ser muy pequeño, la reflectividad de estos materiales puede determinarse sin error a través de la expresión $R = ((n-1)/(n+1))^2$.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.11. La ecuación de Beer para la reflexión tiene la forma:
a) $R = ((n-1)^2 + k_c^2)/((n+1)^2 + k_c^2)$.
b) $R = ((n+1)^2 + k_c^2)/((n-1)^2 - k_c^2)$.
c) $R = ((n+1)^2)/((n+1)^2 + k_c^2)$.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

21.12. Un material opaco siempre lo será independientemente de la frecuencia de la radiación.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.13. Suponga dos materiales —uno, ópticamente activo, y otro no—, colocados cada uno de ellos entre dos filtros polarizadores girados un ángulo relativo de 90º:
a) Ambos se visualizarán.
b) Solo el ópticamente no activo se visualizará.
c) Solo el ópticamente activo se visualizará.
d) No se visualizará ninguno de los dos.

© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

21.14. La polarización por reflexión se produce cuando el ángulo de incidencia θ_p cumple que $\theta_p = \arctan(n_2/n_1)$.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.15. Con respecto a la radiación emitida por un cuerpo:
a) Suele representarse como la energía emitida frente a la temperatura.
b) Aumenta al disminuir la temperatura ya que tiene la forma $\alpha\, T^{-4}$.
c) Alcanza un máximo que se desplaza a mayores frecuencias a medida que lo hace la temperatura.
d) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

21.16. Para conseguir que un material emita radiación, en general, es necesario elevar su temperatura por encima de 600 o los 700 °C.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.17. Señale la afirmación correcta de entre las siguientes:
a) La irradiancia tiene en cuenta el flujo luminoso de toda la radiación electromagnética emitida por la fuente y se mide en candelas (cd).
b) La intensidad luminosa solo tiene en cuenta la potencia emitida por la fuente que no es percibida por el ojo humano.
c) El lumen se define como el flujo luminoso emitido por unidad de ángulo sólido.

21.18. Si el retraso entre la absorción y la reemisión de la radiación es inferior a un segundo, el fenómeno se denomina *fosforescencia*.
a) Verdadero.
b) Falso.

21.19. En relación a los LEDs:
a) Consisten en una unión pn polarizada directa o indirectamente.
b) Emiten luz coherente.
c) La recombinación de electrones y de huecos es lo que posibilita la emisión de radiación.

21.20. Una fotocélula está formada por una unión pn inversamente polarizada.
a) Verdadero.
b) Falso.

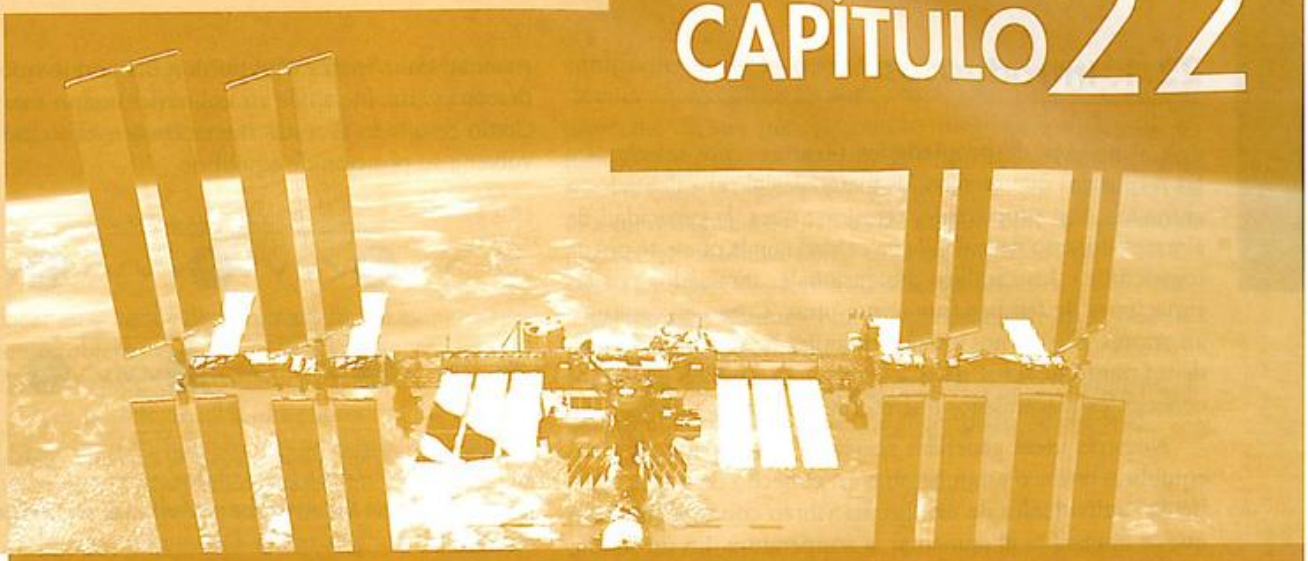
21.21. En relación al ángulo de aceptación en una fibra óptica:
a) Es aquel para el cual el ángulo de refracción es de 90°.
b) Si la luz incide en la fibra con un ángulo superior a este, no podrá escapar de ella.
c) Ninguna de las anteriores opciones es correcta.

Solución de las preguntas tipo test

21.1. (b); **21.2.** (a); **21.3.** (a); **21.4.** (a); **21.5.** (b); **21.6.** (b); **21.7.** (c); **21.8.** (b); **21.9.** (b); **21.10.** (b); **21.11.** (a); **21.12.** (b); **21.13.** (c); **21.14.** (a); **21.15.** (c); **21.16.** (b); **21.17.** (c); **21.18.** (b); **21.19.** (c); **21.20.** (a); **21.21.** (a).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 22



Propiedades térmicas de los materiales

CONTENIDO

22.1. Introducción
22.2. Un modelo elemental de las vibraciones térmicas
22.3. Dilatación térmica
22.4. Capacidad térmica
22.5. Conducción térmica
22.6. Fenómenos termoeléctricos
22.7. Efectos electrocalórico y magnetocalórico

RECURSOS DIGITALES

Nota 22.1. Vibraciones térmicas de una red unidimensional
Nota 22.2. Cálculo del coeficiente de dilatación lineal
Nota 22.3. Las vitrocerámicas
Nota 22.4. Modelo cuántico de Einstein para la capacidad térmica
Nota 22.5. Modelo cuántico de Debye para la capacidad térmica
Nota 22.6. Deducción teórica de la ley de Wiedeman-Franz
Nota 22.7. Caracterización de propiedades térmicas

Adenda: Refrigeración magnética

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

22.1. Introducción

Con el nombre de **propiedades térmicas**, nos referimos a las respuestas que ofrecen los materiales al ser calentados o enfriados. Son propiedades térmicas, pues, la capacidad de almacenamiento del calor, la velocidad con la que este puede transferirse y los cambios dimensionales motivados por las variaciones de temperatura, entre otras. Como en capítulos anteriores, no solo nos interesa describir las propiedades desde un punto de vista macroscópico, sino también queremos conocer los mecanismos microscópicos que las justifican.

Nuestras ideas generales acerca de la temperatura y del equilibrio térmico están basadas en el hecho de que las partículas individuales de un sistema vibran con una amplitud que se intensifica al aumentar la temperatura. En un sólido, la energía asociada a la vibración y a la rotación de sus átomos o moléculas se denomina *energía térmica* o *interna*. En un gas y, en menor medida, en un líquido, el movimiento de traslación de sus átomos o moléculas también contribuye a esta energía. En cualquier caso, un aumento de temperatura se traduce en un aumento de energía térmica.

Describiremos a continuación, las principales propiedades térmicas, tanto desde un punto de vista macroscópico como microscópico. Para la descripción microscópica, nos basaremos primeramente en un modelo elemental de las vibraciones atómicas producidas por la temperatura. Este sencillo modelo, resultado de las ideas de la Física Clásica, bastará para comprender la dilatación térmica de los sólidos, pero se tornará insuficiente para describir otras propiedades como la capacidad térmica o la conductividad térmica. Para explicar dichas propiedades, será necesario complicar el modelo incorporando consideraciones de naturaleza cuántica.

22.2. Un modelo elemental de las vibraciones térmicas

Sabemos que los átomos de un sólido vibran como resultado de la energía térmica. Si la temperatura aumenta, la amplitud de esas vibraciones también aumenta. Pero ¿podemos conocer cuál es la amplitud y la frecuencia de vibración promedio a una temperatura dada? Para responder a esta cuestión, vamos a considerar una red unidimensional de átomos en la que el espaciado entre átomos vecinos es igual a a, como se muestra en la Figura 22.1a. Como hemos convenido otras veces, los átomos están unidos entre sí mediante muelles, que representan las fuerzas de enlace. Estas fuerzas son de naturaleza elástica y, en primera aproximación, perfectamente lineales. En cualquier caso, dichas fuerzas garantizan que si sacamos un átomo de su posición de equilibrio, por ejemplo moviéndolo hacia la derecha (Figura 22.1b), experimentará una fuerza de repulsión del vecino que tiene a su derecha y una fuerza de atracción del vecino a su izquierda. Como resultado de estas interacciones, el átomo tenderá a volver a su posición de equilibrio.

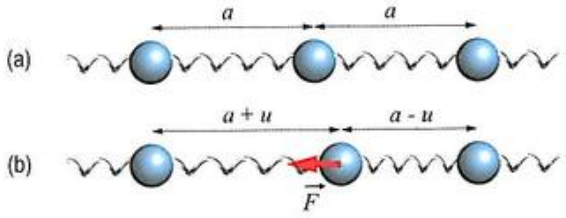


Figura 22.1. (a) Red unidimensional de átomos. La distancia interatómica es igual a a. (b) Si el átomo intermedio es desplazado, sobre él se ejercerá una fuerza F que tiende a restituirlo a su posición de equilibrio.

Podemos simplificar el problema aislando uno de los átomos. Pensemos, por ejemplo, en una analogía mecánica en la que una bola esté soldada a dos muelles idénticos y perfectamente elásticos, cuyos extremos están fijos a sendas paredes, tal como se muestra en la Figura 22.2.

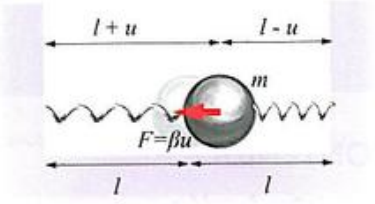


Figura 22.2. Una bola de masa m está unida a dos muelles, a su vez fijos a sendas paredes. Si no existiese rozamiento alguno, cuando la bola fuese separada de su posición de equilibrio (marcada con la bola tenue) y liberada, describiría un movimiento armónico simple ideal.

Una vez liberada, de acuerdo con la segunda ley de Newton, la ecuación que rige el movimiento de esta bola será:

$$m\frac{d^2u}{dt^2} = -\beta u \qquad (22.1)$$

donde u representa la distancia desplazada (en el dibujo, hacia la derecha) y β es la constante elástica de los muelles. La fuerza de restitución de ambos muelles que siente la bola y que tiende a devolverla a su posición inicial es, naturalmente, $-\beta u$. En ausencia de rozamiento, cuando la bola alcanza la posición de equilibrio no se detiene, sino que continúa hasta que la fuerza de restitución (que ha invertido su signo) logra frenarla. En ese momento, iniciará un movimiento en sentido contrario para buscar de nuevo la posición de equilibrio. Si no existiese rozamiento alguno, este movimiento de vaivén haría que la bola oscilara indefinidamente describiendo un movimiento armónico simple perfecto. Por eso es lógico que la solución de la ecuación diferencial de la Expresión

© Ediciones Paraninfo

(22.1) sea de la forma $u(t) = A\cos(2\pi\upsilon t)$, siendo υ la frecuencia de oscilación. Sustituyendo esta solución en la ecuación diferencial, se deduce que:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\beta}{m}} \qquad (22.2)$$

Para aplicar estos resultados a nuestra fila de átomos enlazados, debemos obtener el valor de β. Tal como procedimos en el estudio de las propiedades elásticas de los materiales en el Capítulo 13, es posible deducir una expresión que permita calcular el valor de β en función de constantes elásticas del material. Supongamos un sólido constituido por una disposición ordenada de filas de átomos como la representada en la Figura 22.1. (Los átomos del sólido seguirían, pues, un ordenamiento cúbico simple). Si todo el conjunto se estira de modo que cada celdilla se alarga una cantidad u, entonces la deformación ingenieril será $e = u/a$ y el esfuerzo ingenieril se calculará como $s = \beta u/a^2$. Por otro lado, de acuerdo a la *ley de Hooke*, el módulo elástico se define como $E = s/e$, por lo que:

$$E = \frac{s}{e} = \frac{\beta u/a^2}{u/a} = \frac{\beta}{a} \qquad (22.3)$$

de donde se deduce que $\beta = Ea$, por lo que la frecuencia de vibración, sustituyendo en la Expresión (22.2), vendrá dada por:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{Ea}{m}} \qquad (22.4)$$

Con ayuda de esta ecuación, se obtienen valores de frecuencias que van, por ejemplo, desde los $6.37\cdot10^{11}$ Hz para los átomos de plomo en el plomo sólido, a los $1.27\cdot10^{13}$ Hz para los de carbono en el diamante. Aunque estas cifras son ligeramente inferiores a las determinadas experimentalmente, demuestran, no obstante, un importante resultado cualitativo: los átomos ligeros unidos por enlaces fuertes vibran muy rápidamente, mientras que los átomos pesados unidos por enlaces débiles vibran comparativamente mucho más despacio.

Por último, para obtener la amplitud de las oscilaciones, es necesario hacer uso de un modelo adicional: el modelo de un *oscilador armónico simple*. Para este oscilador, la energía potencial viene dada por $E_p = \frac{1}{2}\beta u^2$. (La energía de la oscilación también es cinética, pero la expresión anterior solo informa de la parte potencial). En cualquier caso, la energía media del oscilador (potencial más cinética) habrá de ser igual a $\overline{E} = \frac{1}{2}\beta u_{máx}^2$, donde $u_{máx}$ es la extensión máxima, la amplitud, del oscilador (instante en el que la energía cinética es nula).

Nos interesa ahora relacionar la energía media con la temperatura del sistema. Para ello, tomaremos prestado de la Mecánica Estadística Clásica el denominado **teorema de equipartición de la energía**. Según este teorema, para un sistema en equilibrio térmico a la temperatura T, la energía promedio de sus átomos componentes puede estimarse teniendo en cuenta que cada grado de libertad y cada forma de energía (cinética, potencial, rotacional, etc.) contribuye con una energía igual a $\frac{1}{2}k_BT$. De este modo, como cada átomo de nuestra red unidimensional vibra en una única dirección del espacio y posee dos formas de energía (cinética y potencial), le correspondería pues, una energía promedio cuyo valor sería de $\overline{E} = 1\cdot2\cdot\frac{1}{2}k_BT = k_BT$.

Igualando ahora las dos expresiones de la energía media del átomo vibrante que hemos encontrado, se obtiene:

$$k_BT = \tfrac{1}{2}\beta u_{máx}^2 \qquad (22.5)$$

Y despejando:

$$u_{máx} = \sqrt{\frac{2k_BT}{\beta}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{Ea}} \qquad (22.6)$$

donde se ha hecho uso de la Expresión (22.3). Como indica el ejemplo del Ejercicio resuelto 22.1, para la mayoría de los metales a temperatura ambiente, la amplitud de las vibraciones térmicas de los iones resulta ser una fracción muy pequeña de su distancia de equilibrio.

No debe olvidarse, no obstante, que los resultados que pueden obtenerse con este sobresimplificado modelo son solo una estimación. En la Nota 22.1, puede encontrar un tratamiento algo más riguroso, sin abandonar el marco de la Física Clásica.

Ejercicio resuelto 22.1

Estime la frecuencia y amplitud de vibración de los átomos de cobre en una muestra de cobre puro: (a) a temperatura ambiente y (b) a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol, E(300 K) = $1.30\cdot10^{11}$ N·m^{-2}, E(1 357 K) = $0.55\cdot10^{11}$ N·m^{-2}, T_F = 1 358 K, parámetro reticular (300 K) = 3.61 Å, parámetro reticular (1 357 K) = 3.63 Å, $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ J·K^{-1} y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

22.3. Dilatación térmica

Iniciaremos el estudio de las propiedades térmicas analizando los cambios dimensionales que acarrean las variaciones de temperatura. Estos cambios se conocen habitualmente como **dilatación** o **contracción térmica**.

© Ediciones Paraninfo

22.3.1. Relación con el enlace

El cambio de longitud (ΔL) que sufre un material en forma de varilla cuando su temperatura varía, obedece, en primera aproximación, a la siguiente ley:

$$\Delta L = \alpha_L L_0 \Delta T \tag{22.7}$$

donde L_0 es la longitud inicial, ΔT es la variación de la temperatura y el parámetro α_L es el denominado **coeficiente de dilatación térmica lineal**, que tiene unidades de K^{-1}. La Expresión (22.7) puede reescribirse, más rigurosamente, como:

$$\alpha_L = \frac{1}{L}\frac{dL}{dT} \tag{22.8}$$

que sirve de definición del *coeficiente de dilatación lineal*.

La mayoría de los materiales sólidos se expanden (se dilatan) cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados, lo que significa que, en general, α_L será positivo.

Cuando la forma del objeto no es de varilla, ha de tenerse presente que el calentamiento o enfriamiento afecta a todas las dimensiones del cuerpo, alterando su volumen en conjunto. Los cambios de volumen con la temperatura pueden calcularse por una ley similar a la de la Expresión (22.8):

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} \tag{22.9}$$

donde α_V es ahora el **coeficiente de la dilatación térmica volumétrica**. Para los materiales isótropos como los amorfos, pero también para los monocristalinos con gran simetría (como los cúbicos), así como para los materiales policristalinos[1] $\alpha_V \approx 3\alpha_L$. Pero otros muchos materiales son anisótropos, como los monocristalinos de baja simetría, donde α_L dependerá de la dirección cristalográfica que se considere, por lo que el valor de α_V no será igual a $3\alpha_L$.

[1] Como se ha indicado en otras ocasiones, el gran número de cristales que componen un material policristalino, cada uno de ellos orientado aleatoriamente, hace posible que, en conjunto, el material se comporte como si fuese isótropo.

Ejercicio resuelto 22.2

Demuestre que, para materiales isótropos, se cumple que $\alpha_V = 3\alpha_L$.

Desde un punto de vista atómico, la dilatación térmica consiste en un aumento de la distancia interatómica promedio. A medida que aumenta la temperatura, la amplitud de las vibraciones atómicas también aumenta, aproximándose la separación promedio al valor de la separación interatómica correspondiente a la temperatura de fusión.

Consideremos la Figura 22.3, donde se ha representado la energía potencial correspondiente a un átomo vibrante en función de la distancia interatómica (ya hemos hecho uso de esta representación al hablar de las propiedades elásticas de los materiales en el Capítulo 13; recuerde que r_0 representa la distancia interatómica de equilibrio). Si la interacción con sus vecinos (enlace) fuese linealmente elástica, la forma de la curva sería una parábola completamente simétrica, como la que se muestra en la Figura 22.3a. Si este fuera el caso, a medida que la temperatura aumentara, el sistema accedería a niveles de energía cada vez más altos, esto es, la amplitud de vibración sería cada vez mayor, pero la distancia interatómica promedio no cambiaría, es decir, no habría dilatación.

La constatación experimental de que los cuerpos se dilatan es una prueba de que la interacción entre los átomos no es linealmente elástica. (La imagen de un sólido como un conjunto de bolas ordenadas, unidas a sus vecinas mediante muelles, puede resultar muy útil, pero tiene sus límites). En realidad, no estamos diciendo nada nuevo; sabemos que la forma real de la energía potencial se representa mejor por la curva que se obtiene de la suma de un término atractivo y otro repulsivo:

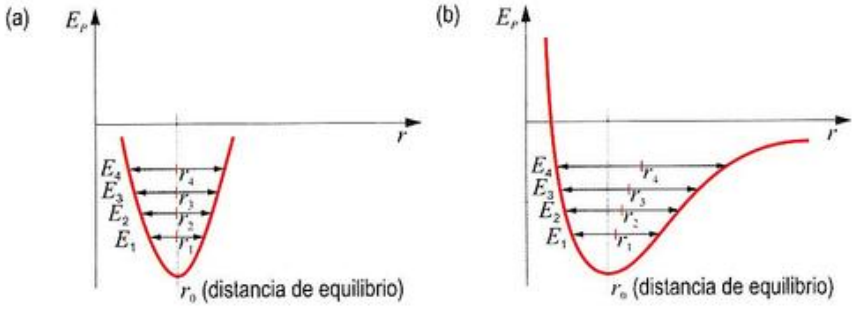


Figura 22.3. Variación de la energía potencial de un átomo vibrante (r representa la distancia interatómica): (a) curva completamente simétrica y (b) curva asimétrica.

$$E_p(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \qquad (22.10)$$

La curva que describe esta expresión no es simétrica y, entonces, como se aprecia en la Figura 22.3b, la distancia interatómica promedio crece a medida que la temperatura aumenta. En la Nota 22.2, puede encontrar una aproximación al problema del cálculo teórico del coeficiente de dilatación lineal en un sólido cristalino.

Lógicamente, el grado de simetría de la curva de la energía potencial dependerá de la naturaleza del enlace. Así, por ejemplo, en cristales iónicos, para los que $n = 1$ (atracción puramente coulombiana), la curva es claramente asimétrica, por lo que la separación interatómica promedio aumentará a medida que aumente la energía vibratoria (Figura 22.4a). En cambio, en materiales con enlace covalente la fuerza atractiva es mayor, y n toma un valor más elevado. Esto hace que el lado derecho de la curva suba más rápidamente, recuperándose parte de la simetría, lo que da como resultado una menor dilatación térmica (Figura 22.4b). Por último, con enlace metálico, más débil, el lado derecho de la curva sube más lentamente y esto conduce a un coeficiente de dilatación apreciable (Figura 22.4c). (En cualquier caso, n es siempre menor que m). Como se vio en el Capítulo 13, muchas otras propiedades de los materiales, tal como el módulo de Young, también guardan relación con estas curvas que se han descrito.

Para materiales con enlaces simples, la temperatura de fusión da una buena medida del potencial atractivo. Para materiales complejos como los poliméricos, el análisis anterior no es aplicable. Estos materiales representan un gran desafío debido a la dificultad de cuantificar el efecto relativo que sobre la dilatación ejercen los débiles enlaces entre las cadenas (fuerzas de Van der Waals), y los fuertes enlaces en el interior de las mismas. A esto hay que unir que algunos materiales poliméricos son semicristalinos.

Ejercicio resuelto 22.3

Demuestre que la dilatación térmica de los materiales tiene como consecuencia que el módulo de Young disminuye con la temperatura, esto es, que $dE/dT < 0$.

22.3.2. Comparativa de comportamientos

La Tabla 22.1 recoge el coeficiente de dilatación lineal de algunos materiales.

Tabla 22.1. Coeficiente de dilatación lineal de algunos materiales seleccionados.

Material	α_L (K^{-1})
Metálicos	
Acero (AISI 1025)	$12.5 \cdot 10^{-6}$
Acero inoxidable (AISI 316)	$16 \cdot 10^{-6}$
Aluminio	$23.1 \cdot 10^{-6}$
Cobre	$16.5 \cdot 10^{-6}$
Hierro	$11.8 \cdot 10^{-6}$
Invar (63.5Fe-36Ni-<0.5Mn-<0.35Si-<0.1C)	$1.25 \cdot 10^{-6}$
Latón (70Cu-30Zn)	$20 \cdot 10^{-6}$
Molibdeno	$4.8 \cdot 10^{-6}$
Níquel	$13.4 \cdot 10^{-6}$
Oro	$14.2 \cdot 10^{-6}$
Plata	$18.9 \cdot 10^{-6}$
Plomo	$28.9 \cdot 10^{-6}$
Wolframio	$4.5 \cdot 10^{-6}$
Cerámicos	
Alúmina (Al_2O_3)	$8.8 \cdot 10^{-6}$
Espinela ($MgAl_2O_4$)	$7.6 \cdot 10^{-6}$
Magnesia (MgO)	$13.5 \cdot 10^{-6}$
Óxido de berilio (BeO)	$9 \cdot 10^{-6}$
Vidrio de sílice (SiO_2)	$0.5 \cdot 10^{-6}$
Vidrio sódico-cálcico	$(8.9 - 9.5) \cdot 10^{-6}$

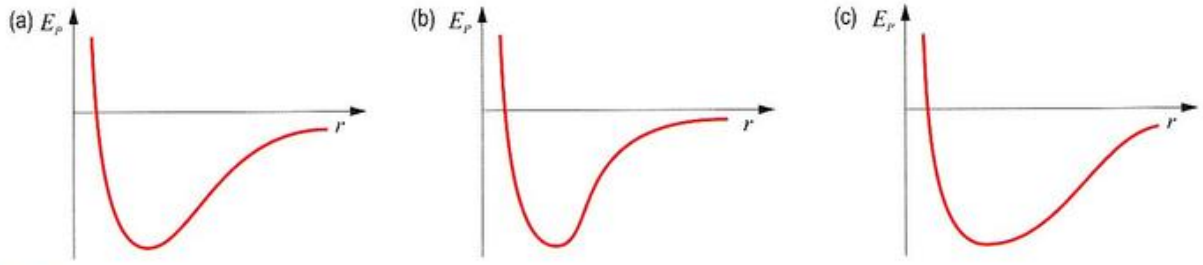


Figura 22.4. Variación cualitativa de las curvas E_p frente a r según el tipo de enlace: (a) iónico, (b) covalente y (c) metálico.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 22.1. (continúa)

Material	α_L (K^{-1})
Poliméricos	
Nailon-6,6	$(144 - 150)\cdot10^{-6}$
Poliestireno	$(90 - 153)\cdot10^{-6}$
Polietileno	$(126 - 198)\cdot10^{-6}$
Poliisopreno	$(210 - 230)\cdot10^{-6}$
Polipropileno	$(122 - 180)\ 10^{-6}$
Politetrafluoretileno (teflón)	$(126 - 216)\cdot10^{-6}$
Resina epoxi	$(58 - 117)\cdot10^{-6}$
Resina fenol-formaldehído (baquelita)	$(120 - 125)\cdot10^{-6}$
Resina poliéster	$(99 - 180)\cdot10^{-6}$

Materiales metálicos

El coeficiente lineal de dilatación térmica de los metales más comunes está comprendido entre $5\cdot10^{-6}$ y $25\cdot10^{-6}$ K^{-1}. La Figura 22.5 muestra la dependencia térmica de α_L para algunos materiales metálicos.

En algunas aplicaciones es necesario un alto grado de estabilidad dimensional con respecto a las fluctuaciones de temperatura. Esto ha dado lugar al desarrollo de una familia de aleaciones hierro-níquel (soluciones sólidas), más conocidas por su nombre comercial **invar**, que tienen valores de α_L singularmente bajos, del orden de 10^{-6} K^{-1}. Precisamente, el nombre *invar* es un apócope de *invariante*, lo que alude a la casi ausencia de variación de las dimensiones de este tipo de materiales. Una composición típica, el 64Fe-36Ni, posee un coeficiente de dilatación a temperatura ambiente de solo $1.25\cdot10^{-6}$ K^{-1}, lo que representa un valor inferior al 8 % del de cualquiera de sus componentes. Además, $\alpha_L = (0.877 + 0.00127\cdot T)\cdot10^{-6}$ K^{-1} en el intervalo entre 0 y 38 °C. Esta aleación fue descubierta por Guillaume en 1899 y fue aplicada rápidamente a la fabricación de piezas de relojes y de otros instrumentos de precisión[1]. En la actualidad, las aleaciones *invar* son extensamente utilizadas para conseguir coeficientes de dilatación iguales al del vidrio, lo que permite acoplar piezas metálicas y vítreas sin que se produzcan roturas y esfuerzos indeseables. En la Figura 22.6, se muestra cómo varía el coeficiente de dilatación lineal del invar en función del contenido de Ni.

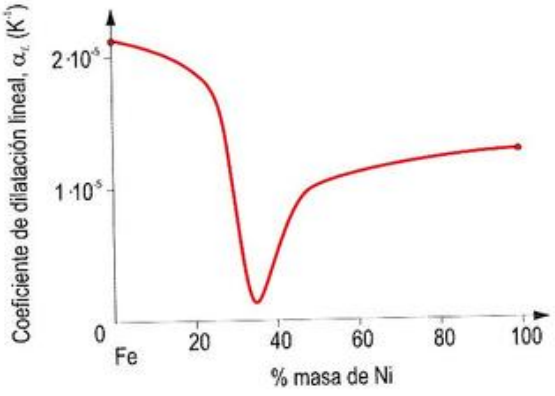


Figura 22.6. Variación del coeficiente de dilatación, a 20 °C, del invar (Fe-Ni) en función del contenido de níquel.

Pero, si la dilatación es un fenómeno universal, ¿qué contrarresta su efecto? La respuesta es la *automagnetostric-*

[1] El mismo investigador encontraría en 1912 otra aleación que bautizó como *elinvar* (de *elastic invariant*), cuya composición es 35Ni-10Cr-55Fe, que poseía un módulo de elasticidad prácticamente insensible a la temperatura. Esto representó una revolución para los automóviles, pues resolvía el molesto problema de que los muelles de sus amortiguadores perdían elasticidad al aumentar la temperatura.

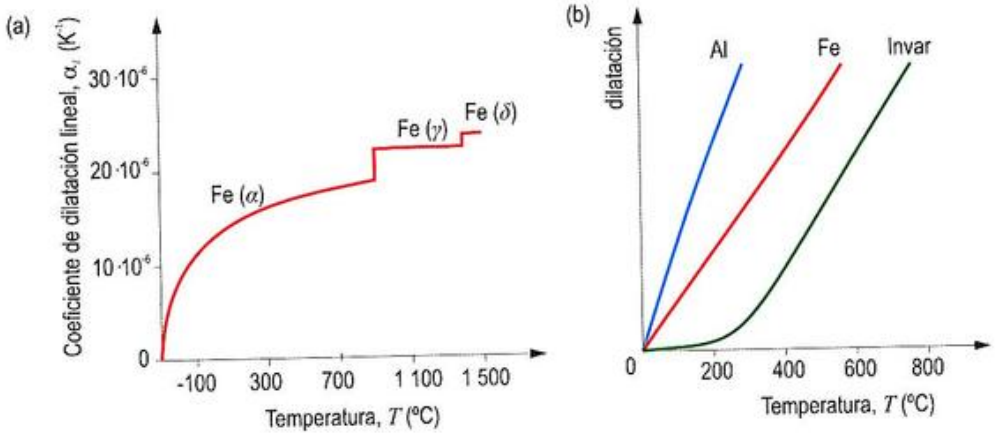


Figura 22.5. (a) El coeficiente de dilatación térmica lineal del hierro cambia abruptamente a las temperaturas de transformaciones alotrópicas. (b) La dilatación de la aleación Fe-Ni llamada *invar* es muy baja debido a su comportamiento magnético.

ción[1], que es insólitamente intensa en este material. Así pues, el coeficiente de dilatación térmica de las aleaciones invar es tan bajo debido a su naturaleza ferromagnética que ocasiona fenómenos de magnetostricción. Si bien en la mayoría de los materiales ferromagnéticos su propio campo interno no produce magnetostricción, en las aleaciones invar, por el contrario, el fenómeno llega a ser muy intenso. El coeficiente de dilatación térmica neto se determina como $\alpha_L = \alpha_{Le} + \alpha_{Lm}$, donde α_{Le} da cuenta de la dilatación convencional (relacionada con la fortaleza del enlace) y α_{Lm}, la debida a la magnetostricción, que es de signo negativo (esto es, una contracción). Como resultado de estas dos tendencias opuestas, el material solo sufre una dilatación insignificante a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie. Por encima de ella, el material pasa a estado paramagnético, la magnetostricción desaparece y el coeficiente de dilatación crece abruptamente.

Por debajo de T_C, es posible incluso que al calentar el material, este se contraiga en lugar de dilatarse, es decir, que presente un coeficiente de dilatación negativo. Por ejemplo, la aleación del 54Co-37Fe-9Cr, en el intervalo de temperaturas que va de los 20 a los 70 °C, posee un coeficiente de dilatación negativo, igual a $-1.2 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}.

Ejercicio resuelto 22.4

Un *termostato* está constituido por una lámina bimetálica, fija por un extremo y libre por el otro, que al calentarse por efecto Joule se curva por la distinta dilatación de sus dos capas metálicas, desconectando el circuito. Cuando se enfría, recupera su forma original y vuelve a cerrar el circuito, con lo que comienza de nuevo el ciclo. Suponga que se dispone de una cinta bimetálica de acero/aluminio de 1 cm de longitud y de 2 mm de grosor (1 mm cada capa). La cinta tiene forma rectilínea cuando la temperatura es de 20 °C. Calcule el radio de curvatura y la separación del extremo a la temperatura de 50 °C.

Datos: α_L (acero) = $1.1 \cdot 10^{-5}$ K^{-1} y α_L (aluminio) = $2.4 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}.

Materiales cerámicos

En muchos materiales cerámicos, los enlaces son relativamente fuertes, como reflejan sus bajos coeficientes de dilatación; los valores se encuentran típicamente en el intervalo entre $5 \cdot 10^{-7}$ y $2.5 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}. En el caso de cerámicos no cristalinos y en los policristalinos, la dilatación es isótropa, en caso contrario, es anisótropa. Algunos materiales cerámicos monocristalinos no cúbicos pueden contraerse en una determinada dirección al ser calentados, mientras se contraen a lo largo de otras direcciones.

Debido a su extremada fragilidad, los materiales cerámicos sometidos a cambios de temperatura deben tener coeficientes de dilatación térmica bajos y, preferiblemente, deben ser isótropos. En caso contrario, pueden experimentar fractura como consecuencia de los cambios dimensionales no uniformes, un fenómeno que se estudiará en el Apartado 22.3.4 y que es conocido como *choque térmico*.

Materiales poliméricos

Algunos materiales poliméricos experimentan dilataciones térmicas muy elevadas al ser calentados (sus coeficientes de dilatación lineal oscilan entre $2 \cdot 10^{-5}$ y $4 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}). Los valores más altos de α_L se encuentran en los termoplásticos lineales y ramificados, debido a que los enlaces intermoleculares son débiles y el entrecruzamiento es mínimo. Al aumentar el entrecruzamiento, la magnitud del coeficiente de dilatación disminuye. Los coeficientes menores se encuentran en los materiales poliméricos termoestables tales como la baquelita, en la que el enlace es casi completamente covalente.

22.3.3. Esfuerzos térmicos

Los esfuerzos térmicos son esfuerzos inducidos en un material como resultado de cambios o de gradientes de temperatura. Conocer el origen y la naturaleza de los esfuerzos térmicos es importante debido a que estos a menudo conducen a una deformación plástica no deseable, o bien a la fractura del material.

Esfuerzos inducidos por dilatación o contracción impedidas

Consideremos primeramente un sólido homogéneo e isótropo en forma de barra que es calentado o enfriado uniformemente. Si los extremos de la barra no están fijos, la dilatación o la contracción será libre y no se originarán esfuerzos mecánicos. Sin embargo, si los extremos están fijos, se generarán esfuerzos mecánicos[4]. La magnitud del esfuerzo térmico, s_t, inducido por un cambio de temperatura ΔT viene dado, de acuerdo a la *ley de Hooke*, por:

$$s_t = -E\alpha_L \Delta T \qquad (22.11)$$

[1] Ya vimos en el Capítulo 20, dedicado a las propiedades magnéticas, que la *magnetostricción* consistía en la variación de las dimensiones de la muestra provocada por la presencia de campos magnéticos.

[4] Estos esfuerzos a los que nos referimos son de tipo elástico. Si la variación dimensional es mayor, la consiguiente deformación plástica del material provocará que los esfuerzos referidos desaparezcan y permanezcan únicamente los de tipo elástico.

© Ediciones Paraninfo

donde E es el módulo de elasticidad y α_L es el coeficiente de dilatación térmica lineal. Al calentar ($\Delta T > 0$), el esfuerzo será de *compresión* ($s_t < 0$), puesto que la dilatación ha estado impedida. En cambio, si la barra es enfriada ($\Delta T < 0$), se producirá una *tracción* ($s_t > 0$). Obviamente, el esfuerzo s_t sería el mismo que el que se requeriría para comprimir (o alargar) elásticamente la barra hasta que recuperara su longitud original, tras haber experimentado la dilatación o la contracción provocada por un cambio de temperatura ΔT.

Esfuerzos inducidos por gradientes de temperatura

Cuando un cuerpo es calentado o enfriado, la distribución de temperatura en su interior dependerá de su tamaño y forma, de la conductividad térmica del material y de la velocidad de cambio de la temperatura. Como resultado de los gradientes de temperatura en el interior del cuerpo, debidos frecuentemente a calentamientos o a enfriamientos en los que la temperatura externa cambia más rápidamente que la interna, se inducen esfuerzos mecánicos; los cambios dimensionales diferenciales restringen la libre dilatación o contracción de elementos de volumen adyacentes dentro de la pieza. Por ejemplo, al calentar, el exterior de una pieza está más caliente y, por tanto, se dilatará más que las regiones del interior (aunque de manera restringida). Por consiguiente, se inducirán esfuerzos superficiales de compresión, que deberían equilibrarse con esfuerzos de tracción internos para que no se produjese la rotura de la pieza. El sentido de los esfuerzos se invierte durante los primeros instantes de un enfriamiento rápido, de manera que, entonces, la superficie se ve sometida a tracción y el núcleo, a compresión.

Ejercicio resuelto 22.5

Los extremos de una barra de acero de 1 m de longitud se encuentran fijos, y a la temperatura de 20 °C no ejercen fuerza alguna sobre sus fijaciones. Determine el esfuerzo que se induce en la barra cuando la temperatura de la misma sube a 40 °C. Explique si originará en la barra una deformación permanente.

Datos: α_L(acero) = $1.1 \cdot 10^{-5}$ K^{-1}, E(acero) = $2.1 \cdot 10^{11}$ N·m^{-2} y s_{LE}(acero) = 50 MPa.

22.3.4. Choque térmico de materiales frágiles

En materiales metálicos y poliméricos dúctiles, los esfuerzos térmicos pueden aliviarse mediante deformación plástica. Sin embargo, la falta de ductilidad de muchos cerámicos aumenta la posibilidad de fractura frágil debido a estos perniciosos esfuerzos. El enfriamiento rápido de un cuerpo frágil es más probable que produzca rotura por **choque térmico** que el calentamiento rápido, puesto que las tensiones superficiales inducidas en el primer caso son de tracción. La formación y propagación de grietas a partir de defectos superficiales son más probables cuando se impone una tracción.

La capacidad de un material de resistir este tipo de rotura se denomina **resistencia al choque térmico**. Para una pieza cerámica que es enfriada rápidamente, la resistencia al choque térmico depende no solo de la magnitud del cambio de temperatura, sino también de las propiedades térmicas y mecánicas del material.

Experimentalmente se ha comprobado que la *resistencia al choque térmico* es directamente proporcional a la resistencia a la fractura (σ_F) y a la conductividad térmica[i] (κ), e inversamente proporcional al módulo de elasticidad (E) y al coeficiente de dilatación térmica lineal (α_L). Por ello, resulta útil introducir el parámetro β_{RCT} (en inglés, TSR[ii]) que cuantifica la resistencia al choque térmico de los materiales:

$$\beta_{RCT} = \frac{\sigma_F \kappa}{E \alpha_L} \qquad (22.12)$$

de modo que un valor alto de β_{RCT} representa una elevada resistencia al choque térmico.

El choque térmico puede prevenirse alterando las condiciones externas, de manera que las velocidades de enfriamiento o calentamiento sean reducidas, para que los gradientes de temperatura a lo largo del cuerpo sean mínimos. La modificación de las características térmicas y/o mecánicas que aparecen en la expresión anterior también puede aumentar la resistencia al choque térmico de un material. De estos parámetros, el coeficiente de dilatación térmica es probablemente el que puede ser cambiado y controlado más fácilmente. La introducción de poros grandes o de una segunda fase dúctil puede aumentar las características de resistencia al choque térmico; ambos sirven para impedir la propagación de fisuras inducidas térmicamente.

Por ejemplo, los vidrios sódico-cálcicos son particularmente vulnerables al choque térmico, tal como puede atestiguar cualquiera que los haya introducido en un horno. Normalmente, poseen un α_L aproximadamente igual a $9 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, pero reduciendo los contenidos de CaO y Na_2O, y añadiendo B_2O_3 en cantidades suficientes para formar vidrios de borosilicato (o sea, pyrex), el coeficiente de dilatación se reduce a alrededor de $3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Este material es muy adecuado para los ciclos de calentamiento y de enfriamiento de los hornos domésticos.

Las vitrocerámicas, entendiendo como tales a los materiales usados para las cocinas eléctricas así denominadas, también poseen unos requerimientos muy concretos y exigentes

[i] Este concepto se introducirá en el Apartado 22.5.1.
[ii] De *Thermal Shock Resistance*, «resistencia al choque térmico».

que no son fáciles de cumplir, como puede comprobar consultando la Nota 22.3.

22.4. Capacidad térmica

La **capacidad térmica** o **calorífica** es una magnitud que mide cuánto calor puede absorber un material de su entorno. Desde un punto de vista operativo, puede definirse como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura del material en un grado. Matemáticamente, la capacidad térmica C se expresa como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \qquad (22.13)$$

Si la presión se mantiene constante, el calor puesto en juego resulta ser igual a la variación de *entalpía*, H, por lo que en esas condiciones podríamos escribir:

$$C_P = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_P = \frac{dH}{dT} \qquad (22.14)$$

donde C_P es la capacidad térmica del material medida a presión constante.

Si las condiciones son tales que es el volumen el que se mantiene constante, entonces, la capacidad térmica C_V se calcularía como:

$$C_V = \left.\frac{dQ}{dT}\right|_V = \frac{dU}{dT} \qquad (22.15)$$

siendo U la denominada *energía interna*. Tanto la entalpía como la energía interna son dos funciones termodinámicas que están relacionadas entre sí a través de la ecuación $H = U + PV$. A diferencia de lo que le sucede a los gases, en los sólidos y líquidos, las variaciones de volumen causadas por la temperatura son siempre muy pequeñas (α_V suele tener un valor muy pequeño), por lo que $dU \approx dH$ y, por tanto, $C_V \approx C_P$. Por ello, en lo sucesivo, se escribirá simplemente C sin especificar explícitamente bajo qué condiciones fue medida. (Para el modelado teórico, a menudo, los cálculos se simplifican si se suponen condiciones de volumen constante).

La capacidad térmica es una propiedad *extensiva*, esto es, depende de la cantidad de material que se considere. Lógicamente, resulta más interesante trabajar con la capacidad térmica referida a 1 mol o a la unidad de masa. Esta **capacidad térmica específica**, que suele representarse con una c minúscula, se denomina **calor molar**[7] cuando se refiere a la capacidad térmica de un mol de sustancia, o **calor específico**[8] cuando se refiere a la unidad de masa. En el S.I., las unidades en uno u otro caso serán J/(K·mol) y J/(K·kg), respectivamente. La Tabla 22.2 reúne los valores del calor específico de varios materiales a la temperatura ambiente.

Tabla 22.2. Calor específico (a volumen constante) de algunos materiales seleccionados.

Material	c (J/(kg·K))
Metálicos	
Acero (AISI 1 025)	486
Acero inoxidable (AISI 316)	502
Aluminio	900
Cobre	386
Hierro	448
Invar (63.5Fe-36Ni-<0.5Mn-<0.35Si-<0.1C)	515
Latón (70Cu-30Zn)	375
Molibdeno	276
Níquel	443
Oro	130
Plata	235
Plomo	128
Wolframio	138
Cerámicos	
Alúmina (Al_2O_3)	775
Espinela ($MgAl_2O_4$)	790
Magnesia (MgO)	940
Óxido de berilio (BeO)	1 050
Vidrio de sílice (SiO_2)	740
Vidrio sódico-cálcico	840
Poliméricos	
Nailon-6,6	1 670
Poliestireno	1 360
Polietileno	2 100
Poliisopreno	1 900
Polipropileno	1 880
Politetrafluoretileno (teflón)	1 050
Resina epoxi	1 200
Resina fenol-formaldehído (baquelita)	1 650
Resina poliéster	1 550

[7] En rigor, *capacidad térmica específica molar*.

[8] En rigor, *capacidad térmica específica másica*.

© Ediciones Paraninfo

El calor específico resulta ser una propiedad que no depende de manera significativa de la microestructura del material, por ejemplo de su tamaño de grano, ni tampoco de la concentración de dislocaciones o de vacantes presentes. La estructura cristalina, sin embargo, sí que afecta y de manera importante, como se aprecia en la Figura 22.7, referida al hierro. Nótese, además, la espectacular variación que se produce en el entorno de la temperatura de Curie del material. En las proximidades de esta temperatura, el material absorbe calor sin ver alterada significativamente su temperatura, porque está experimentando una transformación de fase (de estado ferromagnético a paramagnético). Si la temperatura aumenta por encima de T_c, se destruye el orden ferromagnético, lo que solo puede lograrse suministrando energía. Algo similar, pero no idéntico, sucede en las demás transformaciones presentes, que implican cambios alotrópicos (y, por tanto, a diferencia de la anterior, son de primer orden). Obsérvese que el calor específico es menor para la fase γ (con estructura CCC) que para las fases α y δ (estructura CCI). Ello es debido, entre otras razones, a la mayor compacidad de la estructura CCC: los átomos están tan bien empaquetados que ven restringida su amplitud de vibración, lo que merma la capacidad térmica del sólido.

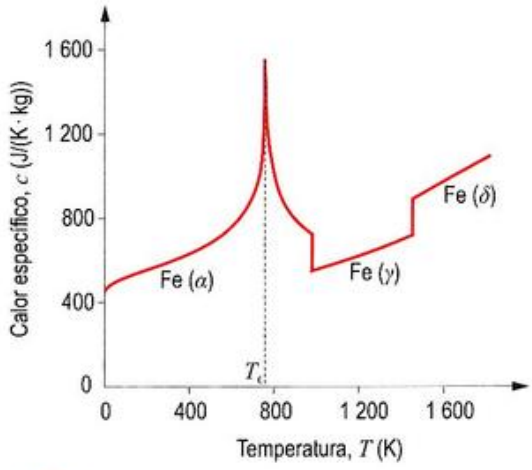


Figura 22.7. Calor específico del hierro (a presión constante) en función de la temperatura.

22.4.1. La contribución de la red cristalina

Nos interesa ahora entender la forma genérica en la que la capacidad térmica específica depende de la temperatura. Abordaremos esta cuestión analizando los principales mecanismos que contribuyen a la capacidad térmica, empezando por la contribución debida a la vibración de los átomos de la red cristalina, desde la concepción clásica, primeramente, y desde el punto de vista cuántico, en segundo lugar. Se añadirá a todo ello la consideración de la contribución de los electrones libres, caso de que los hubiere. Obviamente, ignoraremos en esta aproximación la muy difícil situación que se presenta en las proximidades de las transformaciones de fases.

Modelo clásico

En 1819, Dulong y Petit establecieron experimentalmente que el calor molar de muchos materiales sólidos a temperaturas relativamente altas (cercanas a la ambiente y superiores) no dependía de la temperatura y tenía un valor constante próximo a 25 J/(mol·K). ¿Podría explicarse este resultado de manera teórica?

En 1893, Richarz calculó teóricamente el valor del calor molar en el marco de la Mecánica Estadística Clásica sirviéndose del *teorema de equipartición de la energía*. Como vimos en el apartado 22.2, según este teorema, en un sistema en equilibrio térmico a la temperatura T es posible atribuir a cada partícula que constituye el sistema una cantidad de energía igual a $\frac{1}{2}k_BT$ por cada forma de energía y por cada grado de libertad de movimiento de la partícula. Richarz supuso que un sólido de N_A átomos (1 mol) era, en esencia, un conjunto de N_A osciladores armónicos *independientes*, vibrando en las tres direcciones del espacio. Por otro lado, dado que toda partícula vibrante posee tanto energía cinética como potencial (2 formas de energía), según el teorema de equipartición, la energía promedio de cada átomo debería ser $3 \times 2 = 6$ veces la cantidad $\frac{1}{2}k_BT$. Y, lógicamente, la energía interna de todo el sólido habría de ser:

$$U = 6\cdot(\tfrac{1}{2}k_BT)\cdot N_A = 3N_Ak_BT = 3RT \qquad (22.16)$$

donde R es la constante universal de los gases. El calor molar a volumen constante se obtendría derivando respecto a T:

$$c_r = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = 3R \approx 25\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} \qquad (22.17)$$

valor que estaba de acuerdo con los resultados empíricos de Dulong y Petit. (El subíndice r proviene de *reticular*, en alusión a las vibraciones de los átomos de la red).

No obstante, experiencias posteriores evidenciaron que el calor molar disminuía drásticamente para temperaturas bajas y tendía a anularse en las proximidades del cero absoluto. Este hecho, sin explicación en el marco de la teoría clásica, sería correctamente explicado por las teorías cuánticas de Einstein y de Debye, aunque sería la de este último la que arrojaría las predicciones cuantitativas más correctas. La Tabla 22.3 muestra los valores de la capacidad térmica específica molar medidos a dos temperaturas alejadas para distintos materiales. Nótese que el valor a 273 K (0 °C) se asemeja bastante al predicho por la teoría clásica, pero no

el medido a 77 K (-196 °C, la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido).

Tabla 22.3. Calores molares (a volumen constante) de diferentes materiales medidos a dos temperaturas: 77 K y 273 K. (Al tratarse de valores experimentales, contendrán todas las posibles contribuciones, por eso se denomina genéricamente c).

Material	c (J·mol^{-1}·K^{-1}) a 77 K	c (J·mol^{-1}·K^{-1}) a 273 K
Agua	12.78	74.5
Aluminio	9.1	23.8
Cloruro sódico	14.0	24.6
Cobre	12.5	24.3
Diamante	0.1	5.0
Hierro	8.1	24.8
Oro	19.1	25.2
Plomo	23.6	26.7
Silicio	5.8	21.8
Sodio	20.4	27.6
Vidrio sódico-cálcico	~4.0	~15.0
Wolframio	12.19	24.0

Modelo cuántico

Einstein fue el primero en resolver el problema del cálculo de c_r a bajas temperaturas, aplicando la teoría cuántica y asumiendo que un sólido cristalino está formado por N átomos que vibran en las tres direcciones del espacio, con una frecuencia constante e igual para todos, υ_E. Einstein llegó a la conclusión de que si los átomos tenían un comportamiento cuántico, esto es, que en su vibración su energía solo podía incrementarse en cantidades discretas $h\upsilon_E$, la energía del sólido vendría dada, tal como se demuestra en la Nota 22.4, por:

$$U = 3Nh\upsilon_E\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{\exp\left(h\upsilon_E/k_BT\right)-1}\right) \qquad (22.18)$$

El calor molar (a volumen constante) se calcula entonces haciendo $N = N_A$ y derivando respecto a T:

$$c_r = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = 3R\left(\frac{T_E}{T}\right)^2\frac{\exp\left(T_E/T\right)}{\left(\exp\left(T_E/T\right)-1\right)^2} \qquad (22.19)$$

donde $T_E = h\upsilon_E/k_B$ es la denominada *temperatura de Einstein*, cuyo valor se ajusta a partir de los resultados experimentales. A partir del valor de T_E, podría estimarse la frecuencia de vibración de los átomos, υ_E.

La Expresión (22.19) proporciona una aproximación bastante buena de los datos experimentales. A temperaturas elevadas, $c_r \rightarrow 3R$ y, a bajas temperaturas, $c_r \rightarrow 0$, aunque de forma más rápida que la observada experimentalmente. La fuente del error, como demostraría Debye, está en la suposición de que todos los osciladores atómicos vibran independientemente unos de otros y con la misma frecuencia. Como consecuencia de los enlaces, los átomos están fuertemente acoplados entre sí. Las vibraciones deben entenderse como una propiedad del conjunto de todos los átomos más que como el movimiento de los átomos aislados. Está claro que si los átomos estuviesen realmente aislados no podría alcanzarse el equilibrio térmico, ni el cristal podría conducir calor, de manera que la aproximación de la interacción es razonable, ¡aunque complica tremendamente el asunto!. Este fue el problema que Debye resolvió exitosamente en 1912.

Debye supuso que las vibraciones atómicas acopladas originan complejas ondas elásticas en el material, que representan vibraciones colectivas de todos los átomos. Estas ondas elásticas, como las del sonido, se propagan a través del cristal a la misma velocidad que aquel. Sobre la base de esta aproximación, encontró que el calor molar (a volumen constante) venía dado por:

$$c_r = 9R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3\int_0^{T_D/T}\frac{x^4\exp(x)}{\left(\exp(x)-1\right)^2}dx \qquad (22.20)$$

siendo $x = h\upsilon/k_BT$, y T_D la denominada *temperatura de Debye*, relacionada con la máxima frecuencia de vibración de los átomos, υ_M, a través de la relación $T_D = h\upsilon_M/k_B$. (Nótese que ahora no se habla de una frecuencia de vibración única como en el modelo de Einstein, aunque sí de su valor máximo). Debye demostró que:

$$T_D = \frac{h\mathrm{v}_s}{k_B}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (22.21)$$

donde v_s es la velocidad media del sonido en el material, y N y V son el número de átomos y el volumen de la muestra, respectivamente. La velocidad media del sonido en materiales sólidos ha de calcularse teniendo en cuenta las velocidades de propagación de las ondas transversales, v_t, y longitudinales, v_l:

$$\mathrm{v}_s = \sqrt[3]{\frac{3}{\frac{2}{\mathrm{v}_t^3}+\frac{1}{\mathrm{v}_l^3}}} \qquad (22.22)$$

La temperatura de Debye divide aproximadamente la escala de temperaturas en dos zonas, la superior, en la que los osciladores se comportan según la Mecánica Clásica, y la zona de baja temperatura, donde los efectos cuánticos son dominantes. La Tabla 22.4 muestra el valor de la temperatura de Debye para algunos materiales.

© Ediciones Paraninfo

Tabla 22.4. Temperatura de Debye para algunos materiales sólidos. Valores calculados mediante la Expresión (22.21) y medidos experimentalmente.

Elemento	v_l (m/s)	v_t (m/s)	δ (g/cm)	M (g/mol)	$T_{D\,calc}$ (K)	$T_{D\,exp}$ (K)
Ag	1610	3650	10.49	107.87	210	225
Al	3040	6420	2.7	26.98	400	428
Au	1200	3240	19.32	197	158	165
Cu	2325	4760	8.93	63.55	342	345
Fe	3240	5950	7.87	55.84	473	470
Mg	3050	5770	1.74	24.3	356	403
Mo	3350	6250	10.28	95.96	447	450
Ni	3000	6040	8.91	58.69	452	450
Pb	700	1260	11.34	207	74	88
Pt	1730	3260	21.47	195.1	233	240
Sn (blanco)	1670	3320	7.31	118.71	186	195
Ti	3125	6070	4.51	47.87	401	420
W	2890	5220	19.25	183.84	382	400
Zn	2440	4210	7.14	65.38	326	327

Ejercicio resuelto 22.6

Estime la temperatura de Debye del oro sabiendo que, para este elemento, la masa molar es 197 g/mol, la densidad 19.3 g/cm³, y la velocidad media del sonido 1362.22 m/s.

Datos: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1} y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

A temperaturas altas ($T \gg T_D$), puesto que $x \ll 1$, puede aproximarse $\exp(x) \approx 1 + x$ en el integrando de la Expresión (22.20) obteniéndose $x^2(1 + x)dx$, que finalmente, teniendo en cuenta de nuevo que $x \ll 1$, se reduce a $x^2\,dx$. Integrando, el calor molar del sistema resulta ser $3R$, lo que concuerda con el valor de Dulong-Petit.

A bajas temperaturas, puede hacerse la aproximación de que el límite superior de la integral en la Expresión 22.20 se hace infinito. La integral toma entonces el valor $4\pi^4/15$. Diferenciando, se obtiene para la capacidad térmica molar:

$$c_v \approx \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \qquad (22.23)$$

De manera que, a temperaturas bajas, la capacidad térmica molar debería decrecer como T^3, lo que se conoce con el nombre de **ley T-cubo de Debye**. Nótese que, a 0 K, el calor molar es nulo. En la Nota 22.5, puede encontrarse una discusión matemática del modelo de Debye.

La representación de la Expresión (22.20) proporciona unas curvas como las que se muestran en la Figura 22.8a, referidas a un metal y a un cerámico típicos. Nótese que el ascenso no es igual de rápido en ambas, aunque la tendencia hacia el valor de $3R$ en el rango de temperaturas altas es común. La concordancia se hace mucho más explícita si en el eje X, T se sustituye por el valor normalizado T/T_D (Figura 22.8b). Las diferencias se diluyen porque, en general, los cerámicos tienen valores más altos de T_D.

El hecho de que el calor molar a bajas temperaturas sea pequeño comparado con su valor a temperaturas altas (ambiente y superiores) demuestra la importancia de los efectos cuánticos. A temperaturas bajas, hacer vibrar a los átomos es relativamente difícil, ya que los átomos tienen que absorber cantidades discretas de energía (múltiplos de $h\upsilon$). Por lo tanto, a temperaturas bajas, el aumento de energía de un oscilador no será muy probable, ya que la distancia energética entre niveles contiguos es muy grande comparada con la energía térmica disponible. Así, puesto que estos saltos son poco frecuentes, muy pocos osciladores serán excitados y la energía térmica y la capacidad térmica serán pequeñas. En cambio, a temperaturas elevadas (superiores a T_D), la separación entre niveles es relativamente pequeña comparada con la energía térmica disponible, por lo que serán muchos los osciladores que puedan ser excitados, y el calor molar será alto.

En este punto, estamos capacitados para explicar también el extrañamente bajo calor molar del diamante a temperaturas elevadas. Ese valor debería ser del orden de 25 J·mol^{-1}·K^{-1}

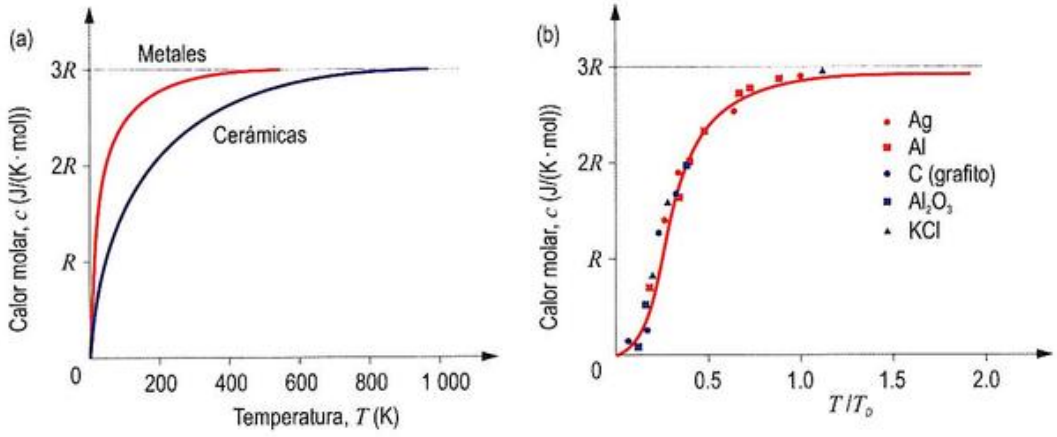


Figura 22.8. Variación con la temperatura del calor molar medido a volumen constante. (a) Representación frente a la temperatura. (b) Representación frente a la temperatura normalizada (T/T_D).

y, sin embargo, solo alcanza los 5 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ (Tabla 22.3). El caso no es tan extraño, ni tampoco exclusivo del diamante, y se debe a que este material está compuesto por átomos ligeros unidos por un enlace muy fuerte, con lo cual la frecuencia de vibración de sus átomos es muy alta (como vimos en el Apartado 22.2). Como consecuencia de ello, los estados cuantizados $h\upsilon$ están muy separados entre sí, lo que, a efectos prácticos, —recuerde el párrafo anterior—, implica que la probabilidad de excitación es muy baja, y que también lo sea la capacidad térmica.

Ejercicio resuelto 22.7

Se han determinado las temperaturas de Debye del NaCl y del KCl y han resultado ser de 304 K y 230 K, respectivamente.

a) Calcule la capacidad térmica específica del NaCl a 10 K.

b) Determine a qué temperatura el KCl tendría la misma capacidad térmica que el NaCl a 10 K.

Dato: R = 8.31 J/(K·mol).

Fonones

Cualquier onda, por compleja que sea, puede descomponerse en ondas elementales de frecuencia única (sus armónicos). En esto consiste, precisamente, el conocido método de desarrollo de Fourier. Pues bien, las complicadas ondas que se generan en el interior de un sólido, de las que se sirvió Debye en su desarrollo, también pueden descomponerse en ondas elementales, que se denominan **fonones**. El nombre proviene del término griego *phono*, que significa «sonido», en alusión a que dichas ondas se propagan con la misma velocidad que este (Figura 22.9).

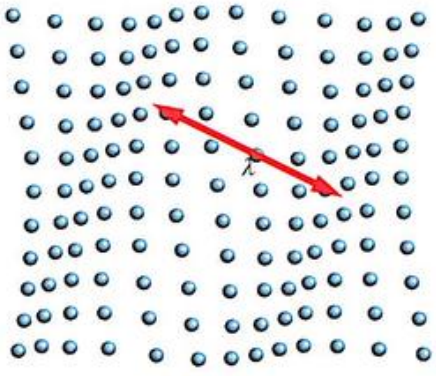


Figura 22.9. Onda fonónica de longitud de onda λ viajando a través de un cristal.

La similitud con el término *fotón*, el corpúsculo que da cuenta de la naturaleza cuántica de la luz, no es casualidad: al igual que los fotones, los fonones también están cuantizados, esto es, su energía no puede tomar cualquier valor, sino un múltiplo de la cantidad $h\upsilon$, siendo υ la frecuencia de vibración del fonón. El paralelismo va más allá. Del mismo modo que las ondas electromagnéticas tenían carácter corpuscular, también a las ondas fonónicas puede asignárseles carácter corpuscular. Obviamente, los fonones no son propiamente partículas. Los investigadores suelen referirse a ellos como *cuasipartículas*. Pero pensar en términos de fonones simplifica muchas situaciones teóricas, y ayuda a comprender muchas propiedades. Por ejemplo, si se aumenta la temperatura de un material, puede pensarse que la amplitud de las vibraciones atómicas ha crecido, pero, alternativamente, también puede pensarse que se ha producido un incremento del número de fonones del sistema. Dependiendo del contexto, una u otra descripción resultará más apropiada.

Esta nueva descripción estaría completa si supiese calcularse la probabilidad de que un estado de energía E estuviera ocupado por un fonón. Se sabe que dicha probabilidad no

© Ediciones Paraninfo

viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac Expresión (17.16). Dicha expresión era válida para partículas con espín fraccionario, designadas genéricamente como *fermiones* (entre los que se encuentran los electrones). Como consecuencia del carácter fraccionario del espín, los fermiones están obligados a cumplir el principio de exclusión de Pauli. La función de distribución de Fermi-Dirac resulta precisamente de imponer la obligatoriedad de dicho principio. Pero los fonones son esencialmente vibraciones térmicas de los átomos y estos, en general, no tienen espín fraccionario, sino nulo o, en cualquier caso, entero (a excepción de los materiales paramagnéticos y ferromagnéticos, obviamente, pues pueden presentar momento dipolar no nulo). Las partículas cuyo espín es nulo o entero se designan genéricamente como *bosones* y, dado que no están regidas por el principio de exclusión, obedecen a una función distribución que no es la de Fermi-Dirac. Fueron Bose y Einstein quienes, mediante razonamientos mecanocuánticos, dedujeron la que se denominó **función de distribución de Bose-Einstein**:

$$f_{BE}(E) = \left[\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1} \qquad (22.24)$$

que rige el comportamiento de los bosones y, en particular, el de los fonones.

Para temperaturas bajas ($T < T_D$), el argumento de la exponencial en la Expresión (22.24) se hace grande, por lo que la función de distribución puede aproximarse a:

$$f_{BE}(E) \approx \left[\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right)\right]^{-1} = \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \qquad (22.25)$$

o sea, la conocida expresión *de Maxwell-Boltzmann*.

Para temperaturas altas ($T \gg T_D$), el argumento de la exponencial en la Expresión (22.24) se hace muy pequeño, por lo que la función de distribución (quedándonos con los primeros términos del desarrollo de Taylor) puede aproximarse a:

$$f_{BE}(E) \approx \left[1 + \frac{E}{k_B T} - 1\right]^{-1} = \frac{k_B T}{E} \qquad (22.26)$$

Con ayuda de la Expresión (22.24), es posible deducir las expresiones de la energía interna, U, encontradas por Einstein y por Debye. El cálculo es sencillo en el primer caso, pues todos los fonones tienen la misma frecuencia, υ_E. De este modo, la energía media de los fonones contenidos en un sólido tridimensional se calculará como $\overline{E} = 3h\upsilon_E \cdot f_{BE}(h\upsilon_E)$. Si el sólido contiene N fonones, entonces, la energía interna del sólido será igual a $U = 3Nh\upsilon_E \cdot f_{BE}(h\upsilon_E)$, que coincide con la Expresión (22.18) salvo por la constante aditiva ½, lo que no tiene repercusión alguna pues, al derivar se obtiene la misma expresión del calor molar dada por (22.19). En el caso del modelo de Debye, el cálculo comienza asumiendo que la energía media de un oscilador tridimensional viene dada por $\overline{E} = 3\int_0^{E_{máx}} E \cdot f_{BE}(E)dE$, por lo que la energía de un gas de N fonones, o sea, la energía interna, será $U = 3N\overline{E}$. Un razonamiento similar al seguido en el modelo cuántico conduce a la misma expresión para el calor molar, la Expresión (22.20).

22.4.2. La contribución electrónica

Los primeros estudios sobre la capacidad térmica específica de los metales resultaron desconcertantes: pese a la gran cantidad de electrones libres presentes en un metal, estos parecían no contribuir a la capacidad térmica específica. La Física Clásica concebía a los metales como un conjunto de átomos vibrantes más el enjambre de electrones libres moviéndose entre aquellos como si constituyeran un gas ideal. Apelando de nuevo al *teorema de equipartición de la energía*, y teniendo en cuenta que cada electrón libre tiene tres grados de libertad y una sola forma de energía (cinética), la energía de los electrones de un mol de metal con valencia z debería ser:

$$E = 3\left(\tfrac{1}{2}k_B T\right)\left(zN_A\right) = \tfrac{3}{2}zN_A k_B T \qquad (22.27)$$

Téngase en cuenta que si el número de átomos es N_A (número de Avogadro), entonces, el número de electrones libres será igual a zN_A, siendo z la valencia del metal. La energía total del metal debía calcularse añadiendo a la anterior, la energía aportada por los átomos vibrantes de la red, calculada en la Expresión (22.16):

$$U = E_r + E_e = 3N_A k_B T + \tfrac{3}{2}zN_A k_B T = 3\left(1 + \tfrac{1}{2}z\right)RT \qquad (22.28)$$

de donde, derivando, se obtiene la capacidad térmica molar:

$$c = 3\left(1 + \tfrac{1}{2}z\right)R \qquad (22.29)$$

Como z suele variar entre 1 y 3, c resulta ser entre 1.5 y 2.5 veces mayor que el valor encontrado por Dulong y Petit. Esta es la razón por la que, durante cierto tiempo, tuvo que aceptarse que, asombrosamente, los electrones apenas contribuían a la capacidad térmica específica del metal. Solo con la incorporación de las leyes cuánticas se lograría resolver este enigma.

La clave estaba en que, desde el punto de vista cuántico, solo aquellos electrones con energías muy próximas a la energía de Fermi (E_F) son capaces de cambiar de nivel de energía. Consecuentemente, a temperatura ambiente, la contribución de los electrones a la capacidad térmica específica total del metal será tan pequeña que resultará indetectable.

Puede demostrarse (Nota 17.4 del Capítulo 17) que, a la temperatura T, la razón entre el número de electrones excitados térmicamente, N^*, y el número total de electrones libres, N, viene dada por la expresión:

$$\frac{N^*}{N} \approx \frac{3k_B}{2E_F}T \qquad (22.30)$$

Así pues, la energía de los electrones libres de un metal podría calcularse sumando a su energía en el cero absoluto, $E_{tot}(0)$, la ganancia de energía debida a los electrones térmicamente excitados, que se calcula como el producto del número de electrones involucrados, N^*, por la energía promedio que porta cada uno de ellos (que se supondrá igual a $\frac{3}{2}k_BT$), esto es:

$$E_{tot} \approx E_{tot}(0) + \frac{3}{2}N^*k_BT = E_{tot}(0) + \frac{9Nk_B^2}{4E_F}T^2 \qquad (22.31)$$

Para calcular el calor molar electrónico, se ha de considerar el conjunto de electrones que aporta un mol de metal. Como antes, si el número de átomos es N_A, entonces, el número de electrones libres, será $N = zN_A$, siendo z la valencia del metal. El calor molar se obtiene ahora haciendo $N = zN_A$ en la Expresión (22.31) y derivando con respecto a T, es decir:

$$c_e \approx \frac{9}{2}\frac{zN_Ak_B^2}{E_F}T \qquad (22.32)$$

Un cálculo más sofisticado modifica el factor 9/2 por $\pi^2/2$.

Así pues, la capacidad térmica específica total de un metal será igual a la suma de las dos contribuciones, la de la red y la electrónica, esto es:

$$c = c_r + c_e \qquad (22.33)$$

Puede comprobarse, como se muestra en el Ejercicio resuelto 22.8, que, a temperatura ambiente, el término electrónico representa solo un 0.55 % de la contribución de la red. Pero, a bajas temperaturas, c_e se vuelve muy importante porque entonces la contribución reticular decrece mucho más rápidamente (según una ley T^3 como ya se ha visto). A bajas temperaturas, se cumplirá:

$$c = c_r + c_e \approx AT^3 + BT \qquad (22.34)$$

En la región de helio líquido (5.2 K), los valores de los dos calores específicos suelen ser comparables en magnitud. La Figura 22.10 muestra la variación con la temperatura de las dos contribuciones y de la suma de ambas.

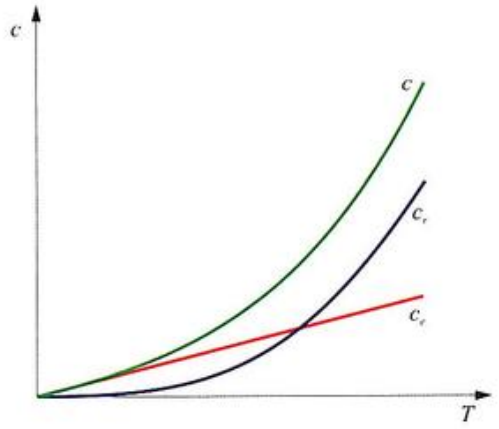


Figura 22.10. Contribuciones reticular, c_r, y electrónica, c_e, a la capacidad térmica específica de un metal a temperaturas muy bajas. A temperaturas mayores, las diferencias entre c_r y c_e se incrementan notablemente.

Ejercicio resuelto 22.8

Sabiendo que la temperatura de Debye del cobre es de 345 K:

a) Indique a qué temperatura se igualarán las contribuciones reticular y electrónica de la capacidad térmica específica.

b) Calcule la capacidad térmica específica del Cu a 2 K, a 20 K y a 300 K. Determine qué porcentaje representa la contribución electrónica respecto del total en todos los casos.

Datos: E_F(Cu) = 7 eV, R = 8.31 J·K^{-1}·mol^{-1}, la valencia del cobre es 1 y 1 eV = 1.6·10^{-19} J.

22.4.3. Otras contribuciones

En los materiales ferromagnéticos se produce una importante contribución adicional también debida a los electrones, pero relacionada con el ordenamiento que los espines electrónicos exhiben en el estado ferromagnético (esto es, a temperaturas inferiores a la de Curie). Como se desprende de la Figura 22.7, sucede que para aproximarse a la T_C desde temperaturas inferiores, hay que suministrar la energía adicional necesaria para romper el orden ferromagnético. Esto se traduce en un incremento de la capacidad térmica, que nada tiene que ver con las vibraciones de los átomos ni con la agitación de sus electrones. Superada la temperatura de Curie, instaurado el estado paramagnético, la capacidad térmica disminuye rápidamente. El que no lo haga abruptamente obedece a que el orden ferromagnético se resiste a desaparecer en la pequeña escala; es como si sobreviviera un

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

orden de corto alcance por el cual los electrones de la inmediata vecindad a otro dado mantienen alineados sus espines.

Otro caso destacable tiene que ver con los superconductores. Cuando un superconductor es enfriado a su temperatura crítica, T_c, se produce un salto en la capacidad térmica sin calor latente asociado. Si la temperatura baja $(T < T_c)$, la dependencia de la capacidad térmica respecto de la temperatura se determina por una expresión de la forma:

$$c = AT^3 + B\exp\left(-C/k_B T\right) \qquad (22.35)$$

La aportación de la red a la capacidad térmica sigue siendo la misma que para un conductor normal, pero la aportación del gas electrónico varía drásticamente (una prueba más de que la superconductividad está relacionada con algunas variaciones radicales en el comportamiento de los electrones de conducción).

En los dos casos mencionados, la variación de la capacidad térmica no va acompañada de calor latente, lo que significa que ambas transformaciones son de segundo orden.

22.5. Conducción térmica

La conducción térmica es el fenómeno por el cual la energía térmica es transportada desde las regiones de un material con mayor temperatura a las de menor temperatura. La propiedad que caracteriza la mayor o menor velocidad de transferencia del calor en un material es la **conductividad térmica**.

Comenzaremos definiendo el concepto de *conductividad térmica*, para luego pasar a describir los mecanismos que la hacen posible.

22.5.1. Conductividad térmica

La conductividad térmica se define a través de la denominada **ley de Fourier**, según la cual, el flujo de calor J_Q, esto es, la energía térmica que atraviesa la unidad de área por unidad de tiempo, es directamente proporcional al gradiente térmico, dT/dx, presente en el material. Matemáticamente:

$$J_Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \qquad (22.36)$$

donde la constante de proporcionalidad, κ, es precisamente la *conductividad térmica*. El signo menos en la Expresión (22.36) indica que la dirección del flujo de calor va desde lo caliente a lo frío, o sea, en sentido contrario al del gradiente de temperatura. Dado que, J_Q se expresa en J/(m²·s) y el gradiente térmico en K/m, las unidades de la conductividad térmica habrán de ser J/(K·m·s) o, más habitualmente, W/(K·m), que son completamente equivalentes.

En la Tabla 22.5, se muestran los valores de la conductividad térmica de algunos materiales representativos.

Tabla 22.5. Conductividad térmica a temperatura ambiente de algunos materiales seleccionados.

Material	κ (W·m⁻¹·K⁻¹)
Metálicos	
Acero (AISI 1 025)	51.9
Acero inoxidable (AISI 316)	16.3
Aluminio	247
Cobre	398
Hierro	80.4
Invar (63.5Fe-36Ni-<0.5Mn-<0.35Si-<0.1C)	10.5
Latón (70Cu-30Zn)	120
Molibdeno	138
Níquel	89.9
Oro	315
Plata	428
Wolframio	178
Cerámicos	
Alúmina (Al_2O_3)	30.1
Carburo de silicio (SiC)	140
Diamante monocristalino sintético	3 320
Diamante natural	2 200
Espinela ($MgAl_2O_4$)	15
Nitruro de aluminio (AlN)	170
Magnesia (MgO)	37.7
Óxido de berilio (BeO)	220
Óxido de torio (ThO_2)	10
Óxido de zircón (ZrO_2)	2
Vidrio de sílice (SiO_2)	1.2
Vidrio sódico-cálcico	0.7 - 1.3
Poliméricos	
Nailon-6,6	0.23 - 0.25
Poliestireno	0.12 - 0.19
Polietileno	0.19 - 0.5
Poliisopreno	0.13 - 0.16
Polipropileno	0.12 - 0.23
Politetrafluoretileno (teflón)	0.24 - 0.26
Resina epoxi	0.18 - 0.29
Resina fenol-formaldehído (baquelita)	0.14 - 0.15
Resina poliéster	0.15 - 0.30
Moleculares	
Grafeno	5 000 (estimada)
Nanotubos	4 000 (estimada)

22.5.2. Mecanismos de conducción del calor

La *ley de Fourier*, descrita por la Expresión (22.36), muestra un completo parecido con la *primera ley de Fick*, Expresión (7.11). En efecto, la transmisión del calor y la difusión atómica se rigen por leyes matemáticas idénticas. Esta extraordinaria analogía condujo en el pasado a conclusiones erróneas, como la de entender el calor como un «fluido imponderable» y misterioso. No obstante, nuestra visión actual tampoco está exenta de una interpretación similar: en efecto, la transmisión del calor puede entenderse como la difusión a través del material de las cuasipartículas que se han llamado *fonones* y de los electrones libres presentes (en aquellos materiales donde los haya).

La ley de Fourier dice algo más acerca de la naturaleza del proceso de conducción: desde un punto de vista macroscópico, podemos pensar que la energía térmica fluye desde las regiones calientes a las frías en línea recta. Pero, desde un punto de vista microscópico, el avance tiene carácter aleatorio, porque la energía se difunde a través de la muestra en un proceso de transporte caracterizado por vibraciones atómicas omnidireccionales y frecuentes colisiones electrónicas. Si la energía se propagase en línea recta, sin desviaciones, entonces la expresión correspondiente al flujo térmico no dependería del gradiente, sino únicamente de la diferencia térmica de los dos puntos extremos, con independencia de la distancia que los separa.

La energía térmica es transportada en los materiales sólidos por dos portadores: los fonones (las vibraciones colectivas de la red) y los electrones libres presentes. Cada tipo de portador contribuye con un término propio a la conductividad total, que se calculará, pues, como:

$$\kappa = \kappa_r + \kappa_e \tag{22.37}$$

donde κ_r y κ_e representan las contribuciones de la red y de los electrones, respectivamente.

Contribución fonónica (vibratoria)

La contribución κ_r resulta de un movimiento neto de fonones desde las regiones de mayor temperatura a las de menor temperatura. Desde un punto de vista corpuscular, podemos pensar que los fonones «difunden» desde las zonas de mayor temperatura (mayor concentración de fonones) hasta las de menor temperatura (menor concentración). En su viaje, transportan energía. Esto puede ser explicado tanto considerando la naturaleza corpuscular como la ondulatoria. Pero su naturaleza corpuscular también puede resultar útil, por ejemplo, al permitir el cálculo teórico del valor de κ_r a partir de la expresión deducida para los gases[9]:

$$\kappa = \frac{1}{3}\frac{c}{V_m}v^2\tau \tag{22.38}$$

que relaciona la conductividad térmica del gas (κ), con su calor molar (c), su volumen molar (V_m), la velocidad media de sus partículas (v) y el tiempo medio entre colisiones consecutivas (τ). Si suponemos que, en primera aproximación, los fonones constituyen un «gas» —el *gas fonónico*— cuyas partículas se mueven por el interior del sólido a la velocidad del sonido en ese medio (v_s), sufriendo con las imperfecciones del cristal, en promedio, colisiones cada τ_f segundos, entonces la conductividad térmica de ese gas (κ_r) se calcularía como:

$$\kappa_r = \frac{1}{3}\frac{c_r}{V_m}v_s^2\tau_f \tag{22.39}$$

siendo c_r la contribución fonónica al calor molar, y V_m el volumen molar del sólido.

La temperatura influye en el número y en el movimiento de los fonones, de modo que la conductividad térmica resulta ser dependiente de la temperatura. Las magnitudes que principalmente introducen esta dependencia en la Expresión (22.39) son c_r y τ_f.

A temperaturas altas ($T \gg T_D$), el calor específico se aproxima al valor límite encontrado por Dulong-Petit (= $3R$); es decir, se hace independiente de la temperatura, por lo que, en este rango de temperaturas, la dependencia fundamental proviene del tiempo medio entre colisiones. Como en este rango de temperaturas, de acuerdo con la Expresión (22.26), el número de fonones presentes será proporcional a T, y dado que el tiempo medio entre colisiones es inversamente proporcional al número de fonones presentes, entonces, $\tau_f \propto T^{-1}$. Por todo ello, la contribución fonónica a la conductividad térmica tendrá la siguiente dependencia térmica: $\kappa_r \propto T^{-1}$.

A temperaturas bajas ($T < T_D$), el calor molar obedece la *ley T^3 de Debye*. Por otro lado, el número medio de fonones será, de acuerdo con la Expresión (22.25), proporcional a $\exp(-E/k_BT)$ y, asumiendo que $E \approx k_BT_D$, el número de fonones será proporcional a $\exp(-T_D/T)$, y $\tau_f \propto \exp(T_D/T)$. De este modo, $\kappa_r \propto T^3 \cdot \exp(T_D/T)$.

A temperaturas muy bajas ($T \ll T_D$), el número de fonones se hace muy pequeño, lo que quiere decir que las colisiones serán altamente improbables y τ_f será aproximadamente constante. Entonces, solo la dependencia térmica del calor molar ($\propto T^3$) seguirá presente, de modo que $\kappa_r \propto T^3$.

La Figura 22.11 muestra la dependencia térmica que resulta de los análisis anteriores: la conductividad térmica aumenta primeramente, para luego disminuir. Con ello, la conductividad térmica presenta un máximo, $\kappa_{máx}$, correspondiente, aproximadamente, a la temperatura de $\frac{1}{10}T_D$ (con T_D expresada en K).

[9] Puede encontrar una deducción de esta expresión en cualquier libro de Física General.

© Ediciones Paraninfo

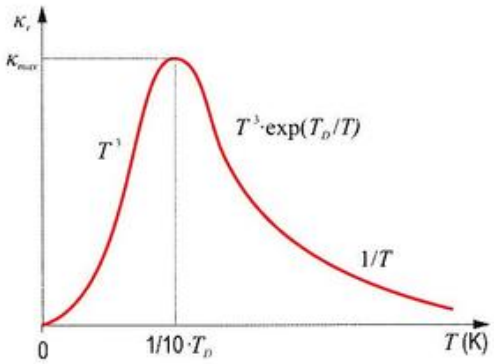


Figura 22.11. Variación con la temperatura de la contribución fonónica a la conductividad térmica.

Contribución electrónica

También es sencillo comprender cómo los electrones libres pueden contribuir a la transferencia de energía térmica. Los electrones libres de una región caliente del material ganarán rápidamente energía cinética y emigrarán hacia las regiones más frías, donde parte de esta energía cinética será transferida a los propios átomos por colisiones sucesivas, con lo que se incrementará su energía vibratoria. En términos más rigurosos, los electrones ceden su energía por dispersión con los fonones u otras imperfecciones del cristal que encuentran a su paso.

Es lógico pensar que la contribución relativa de κ_e a la conductividad térmica total se verá incrementada con el aumento de la concentración de electrones libres, puesto que más portadores estarán disponibles para participar en este proceso de transferencia. Pero también debe tenerse presente que κ_e será tanto mayor cuanto más alta sea la movilidad de dichos electrones, lo que depende en buena medida de la naturaleza del enlace del material. Tomando una expresión similar a la utilizada para los fonones —Expresión (22.39)—, para el gas electrónico se tendría que su conductividad térmica se expresaría como:

$$\kappa_e = \frac{1}{3}\frac{c_e}{V_m} v_F^2 \tau_e \qquad (22.40)$$

donde c_e es la contribución electrónica al calor molar, V_m, es el volumen molar del sólido, v_F es la velocidad media de los electrones (la velocidad de Fermi), y τ_e, el tiempo promedio entre colisiones consecutivas.

En la Expresión (22.40), solo depende de la temperatura el parámetro τ_e, que viene determinado por la dispersión de los electrones con los fonones, por lo que resultará tanto menor cuanto más denso sea el gas fonónico.

En el caso de temperaturas altas ($T \gg T_D$), el número de fonones presentes será elevado y crecerá, de acuerdo con la Expresión (22.26), linealmente con T. Lógicamente, la probabilidad de que un electrón colisione con fonones aumenta con el número de estos. Así pues, el tiempo medio entre colisiones para los electrones, τ_e, será inversamente proporcional al número de fonones y, por tanto, proporcional a T^{-1}. Y como, por otro lado, de acuerdo con la Expresión (22.32), el calor molar electrónico es directamente proporcional a T, esto es, $c_e \propto T$, resulta entonces que la conductividad térmica del gas electrónico será prácticamente independiente de la temperatura.

A temperaturas bajas ($T < T_D$), sin embargo, sucede que $\tau_e \propto T^{-3}$ (no es fácil justificar este hecho que tiene que ver con que no solo importa cuántos fonones están presentes, sino también qué cantidad de energía portan los electrones). Considerando nuevamente que el calor molar electrónico $c_e \propto T$, resulta entonces que $\kappa_e \propto T^{-2}$.

Finalmente, a temperaturas muy bajas ($T \ll T_D$), la concentración de fonones se hace pequeña. El tiempo τ_e queda determinado entonces por los defectos e impurezas, por lo que no dependerá de la temperatura. Como $c_e \propto T$, el resultado es que $\kappa_e \propto T$.

El efecto conjunto de las tendencias descritas se traduce en el comportamiento que de la curva de κ_e que se observa en la Figura 22.12, y que, de nuevo, se caracteriza por la presencia de un máximo.

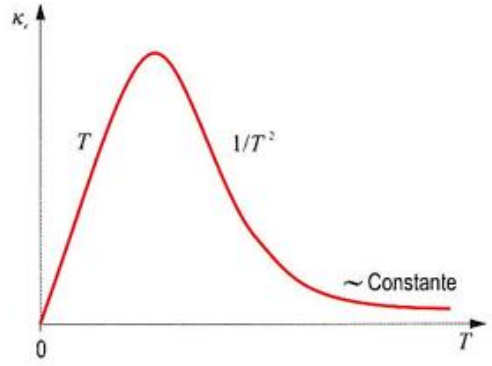


Figura 22.12. Variación con la temperatura de la contribución electrónica a la conductividad térmica.

Conviene señalar que, para muchos materiales conductores y no conductores (desde el punto de vista eléctrico), los valores de conductividad en el máximo de la curva de la Figura 22.12 no se diferencian demasiado, y se mueven en el rango de 10^3 a $20\cdot10^3$ W/(m·K). Pero la conductividad térmica desciende con la temperatura, a ambos lados del máximo (Figuras 22.11 y 22.12), de manera más rápida en los materiales no conductores. Esta es la razón por la que a temperaturas extremas (suficientemente bajas y suficientemente altas), los no conductores tienen conductividad térmica más baja que los conductores eléctricos. No obstante, existen excepciones notables: el diamante natural tiene una conductividad térmica a temperatura ambiente de aproximadamente

2 200 W/(m·K), que es un valor mucho más alto que la conductividad térmica del mejor de los materiales conductores, la plata, con una conductividad térmica de 458 W/(m·K). Las mismas singulares capacidades de conducción del calor muestran el grafeno y los nanotubos (estimadas en 5 000 y 4 000 W/(m·K), respectivamente). Esta anomalía se debe a la rigidez del enlace interatómico y a la masa de los átomos que componen el sólido. Cuanto más rígido es el enlace y menores masas posean los átomos, tanto mayor será la conductividad térmica.

La supuesta constancia de la conductividad térmica a temperaturas suficientemente altas, mostrada en la Figura 22.12, solo debe entenderse en términos relativos. Como se muestra en la Figura 22.13, el comportamiento es bien diferente dependiendo del material.

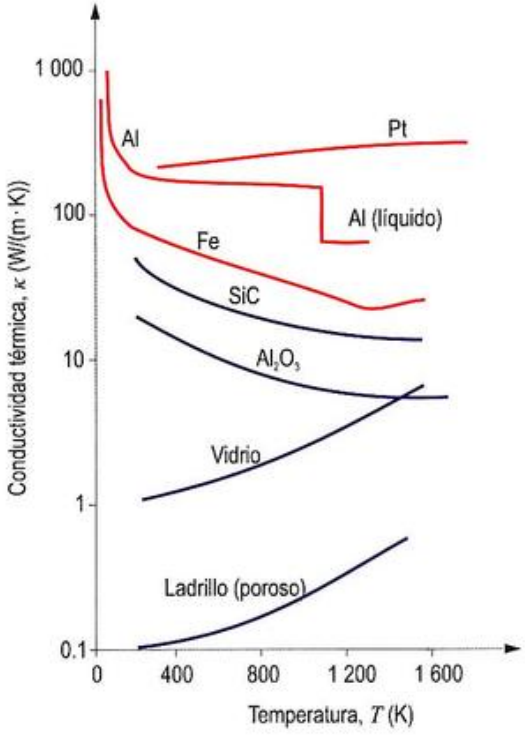


Figura 22.13. Influencia de la temperatura sobre la conductividad térmica en algunos materiales metálicos (en rojo) y cerámicos (en azul).

22.5.3. Comparativa de comportamientos

Dado el dispar comportamiento de las diferentes familias de materiales en lo que a la conducción térmica se refiere, no está de más hacer un estudio comparativo. No debe perder de vista, no obstante, que aunque el comportamiento es ciertamente dispar, la diferencia entre el mejor y el peor conductor eléctrico es inmensamente más grande que la diferencia existente en el caso térmico.

Materiales metálicos

Estos materiales son muy buenos conductores del calor debido a que disponen de un nutrido número de electrones libres. Los valores típicos de las conductividades térmicas de los materiales metálicos más comunes están comprendidos entre 20 y 450 W/(m·K).

En los metales puros, el calor es transportado casi enteramente por los electrones (la contribución electrónica es normalmente dos órdenes de magnitud superior a la fonónica). La contribución fonónica a la conducción térmica, por tanto, está eclipsada por la contribución, mucho más eficaz, de los electrones libres.

La conducción térmica estará, por tanto, controlada también por los mismos mecanismos de dispersión de electrones que se estudiaron en el Capítulo 17, en relación a la conducción eléctrica. Es de esperar, por consiguiente, que exista una íntima relación entre las conductividades térmica y eléctrica. Así lo establece la **ley de Wiedemann-Franz**:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L = 2.45 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{W \cdot \Omega \cdot K^{-2}} \qquad (22.41)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta y L es una constante denominada *número de Lorenz*, independiente de la temperatura, cuyo valor es, *a priori*, igual para todos los metales. Aunque la *ley Wiedemann-Franz* fue encontrada experimentalmente, también puede justificarse teóricamente. En la Nota 22.6, puede encontrar una aproximación teórica simple.

Ejercicio resuelto 22.9

Se sabe que, en un determinado material aislante, el recorrido libre medio de los fonones a la temperatura de 300 K es de $3 \cdot 10^{-8}$ m, la velocidad del sonido es de 10^3 m/s, y el calor molar es igual a $3R$. En cambio, en cierto material metálico monovalente, el recorrido libre medio de los electrones es 10^{-7} m, la velocidad de Fermi es $5 \cdot 10^6$ m/s y la energía de Fermi es de 2 eV. Suponiendo que aislante y metal tienen volúmenes molares similares, estime la razón entre las contribuciones a la conductividad del material metálico debidas a los electrones y a la red.

Datos: $R = 8.31\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$ y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

En términos prácticos, lo que la ley de Wiedemann-Franz significa es que σ varía mucho más fuertemente con la temperatura que κ. Esto es consecuente con lo observado experimentalmente: para el Al, por ejemplo, κ varía en aproximadamente un 50 % para el intervalo de temperaturas que va desde los 120 a los 700 K, mientras que σ lo hace en aproximadamente un 1 300 % en ese mismo intervalo. En la Figura 22.14, puede verse una representación de la dependencia térmica de ambas conductividades para el Ni.

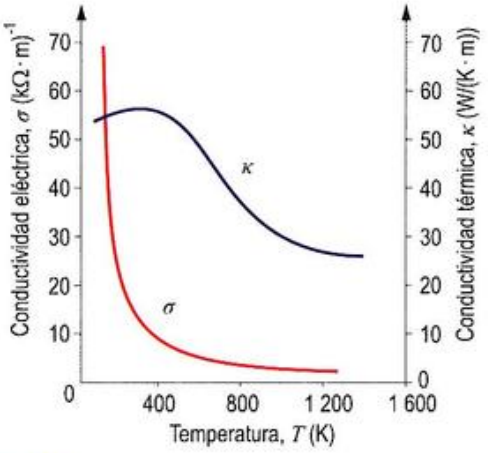


Figura 22.14. Variación con la temperatura de las conductividades eléctrica y térmica para el níquel puro.

Son muchos los metales que obedecen, hasta cierto punto, la relación de la Expresión (22.41). No obstante, la variación con la temperatura de la conductividad térmica es más compleja en la mayoría de los casos. Podemos decir que, en general, por encima de los 50 K aproximadamente, conforme aumenta la temperatura, la conductividad térmica de los metales decrece, como se observa en la Figura 22.13. Pero el comportamiento puede ser dispar. Así, por ejemplo, tal como se muestra en la Figura 22.13, para el hierro, inicialmente, el aumento de la temperatura hace disminuir la conductividad térmica debido a la merma de movilidad de los electrones, pero a temperaturas más altas, la conductividad aumenta ligeramente con la temperatura como consecuencia de que la conducción fonónica es la dominante. En cambio, en el caso del aluminio —mejor conductor, tanto eléctrico como térmico, que el hierro—, la conductividad siempre decrece con el aumento de la temperatura debido a que la conducción electrónica siempre es la dominante. En el platino, por el contrario, se observa justamente la tendencia general opuesta: la conductividad térmica aumenta continuamente con el incremento de temperatura. A la vista de estos comportamientos, se comprende que no es fácil encontrar una ecuación que modele correctamente el comportamiento de los metales en lo que a la conducción térmica se refiere.

Por último, hay que señalar que, tal como sucedía en el caso eléctrico, la adición de impurezas a un metal produce una reducción de su conductividad térmica; los átomos de impurezas, especialmente si están en solución sólida, actúan como centros de dispersión y disminuyen la eficiencia del movimiento de los electrones.

Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos eléctricamente aislantes no disponen de electrones libres o contienen pocos. Por consiguiente, la conducción del calor será principalmente debida a los fonones (esto es, $\kappa_e \ll \kappa_r$) y, dada la menor eficiencia de los fonones en esta tarea, estos materiales resultarán, en general, malos conductores térmicos (o buenos aislantes, según se mire).

Los valores de la conductividad térmica a temperatura ambiente de los materiales cerámicos eléctricamente aislantes son, en la mayoría de los casos, del orden de 2 a 50 W/(m·K). Así pues, en general, estos materiales son mejores aislantes eléctricos que térmicos.

En cuanto a la influencia de la estructura interna, por ejemplo, el vidrio de sílice y otros materiales cerámicos amorfos tienen conductividades menores que sus correspondientes versiones cristalinas, puesto que la dispersión de fonones es mucho más efectiva cuando la estructura atómica es altamente desordenada e irregular. Además, la estructura poco compacta característica de muchos vidrios dificulta el transporte de fonones. Por otra parte, la porosidad de los materiales cerámicos puede tener una drástica influencia sobre la conductividad térmica, de hecho, muchas cerámicas que se utilizan como aislantes térmicos se fabrican intencionadamente con elevada porosidad. Quizá esté preguntándose qué valores son entonces los que se encuentran en la Tabla 22.5: no son más que los valores medios del intervalo de conductividades que pueden alcanzarse.

En algunos materiales aislantes transparentes, como el vidrio que se muestra en la Figura 22.13, la conductividad térmica aumenta a temperaturas altas, debido a que la transferencia de calor también se produce por radiación infrarroja. El aumento de la conductividad con la temperatura se debe a que la eficiencia de este proceso aumenta con la temperatura.

En los materiales cerámicos eléctricamente semiconductores, el calor es conducido fundamentalmente por los fonones, pero también por su pequeña flota de portadores: electrones de conducción y huecos. A temperaturas bajas, los principales portadores de energía térmica son los fonones, pero, a temperaturas más elevadas, los electrones de la BV son excitados y acceden a la BC, incrementando la conductividad térmica de manera notoria, tal como ya sucedía con la conducción eléctrica.

A pesar de todo lo dicho anteriormente, algunos cerámicos tienen conductividades térmicas muy próximas a las de los materiales metálicos. Cuando los materiales cerámicos poseen una estructura cristalina muy compacta y un gran módulo de elasticidad, pueden soportar fonones muy energéticos que originan conductividades térmicas muy eleva-

das. Tal es el caso del diamante sintético, del AlN y del SiC, con conductividades a temperatura ambiente de 3320, 170 y 140 W/(m·K), respectivamente. La temperatura de Debye del diamante es de 2200 K, lo que significa que, según la gráfica de la Figura 22.11, su conductividad térmica tendrá un máximo en torno a los 220 K; un valor no muy lejano a la temperatura ambiente (a diferencia de la mayoría de los materiales que tienen ese máximo sobre los 60 K o incluso menos). Esto lleva a que, como ya hemos comentado anteriormente, a temperatura ambiente, el diamante natural, con una κ = 2200 W/(m·K), conduce mejor el calor que la plata, con una κ = 458 W/(m·K) (el mejor de los conductores metálicos).

Algo similar les sucede al AlN y al SiC, en los que, además, concurre una interesante conjunción de propiedades: una mala conductividad eléctrica y buena conductividad térmica, algo que no es posible en el reino de los materiales metálicos. Esta interesante combinación los hace excelentes candidatos para aplicaciones en las que se requieran aislamiento eléctrico y fuerte poder de disipación del calor, como es el caso de los materiales con los que se encapsulan los chips electrónicos.

Ejercicio resuelto 22.10

Estime el valor del recorrido libre medio de los fonones a la temperatura ambiente en una muestra de diamante sintético de altísima pureza. Se sabe que la muestra tiene una densidad de 3.52 g/cm³, una masa molar de 12.01 g/mol y la velocidad del sonido en ella es de aproximadamente 5000 m/s.

Datos: c = 5.0 J/(K·mol) y κ = 3320 W/(m·K).

Materiales poliméricos

Las conductividades térmicas de la mayoría de los materiales poliméricos son del orden de 0.1 a 0.4 W/(m·K) o incluso menores; resultan, por tanto, mejores aislantes térmicos que los cerámicos. En estos materiales, la transferencia de calor se realiza por la vibración, traslación y rotación de sus macromoléculas constituyentes. En relación a la estructura interna, la magnitud de las conductividades térmicas depende del grado de cristalinidad; un material polimérico con un alto grado de cristalinidad tendrá una conductividad mayor que el material amorfo correspondiente. Esto se debe a que la vibración coordinada de las cadenas es más efectiva en el estado cristalino. Además, tal como sucedía con los cerámicos, sus propiedades aislantes pueden ser mejoradas mediante la introducción de porosidad. Por ejemplo, la espuma de poliestireno (poliestireno expandido) se utiliza comúnmente para fabricar vasos y recipientes aislantes.

Materiales moleculares

Los mecanismos de transporte en estos materiales son idénticos a los mencionados para los materiales poliméricos. La diferencia fundamental estriba en el hecho de que la vibración, traslación y rotación de las moléculas es ahora más viable, debido a que sus tamaños son mucho menores y a la inexistencia de enlaces cruzados. Aunque no ha podido determinarse experimentalmente, los modelos teóricos predicen que, a temperatura ambiente, los nanotubos de carbono han de tener una conductividad térmica singular: 4000 W/(m·K), muy superior a la del diamante sintético monocristalino que ronda los 3320 W/(m·K). De igual modo, la conductividad térmica a temperatura ambiente del grafeno también debe alcanzar un valor extraordinario: 5000 W/(m·K).

En la Nota 22.7, puede encontrar una breve descripción de cómo se determinan experimentalmente las principales propiedades térmicas de los materiales.

Materiales multifásicos e híbridos

Las propiedades térmicas de los materiales híbridos (considerados como mezclas multifásicas) pueden calcularse a partir de las correspondientes propiedades de sus materiales componentes. Para acotar el problema, nos propondremos ahora encontrar expresiones que permitan calcular el calor específico y la conductividad térmica de una mezcla bifásica. (Como siempre, la extensión a sistemas de más de dos componentes será obvia).

Para empezar, supondremos conocidas las fracciones másicas (η_α y η_β) o volumétricas (ϕ_α y ϕ_β) de ambas fases, sus correspondientes densidades (δ_α y δ_β), sus respectivas masas (m_α y m_β), sus respectivos volúmenes ocupados (v_α y v_β), y sus respectivos calores específicos (c_α y c_β) y conductividades térmicas (κ_α y κ_β). Supondremos, además, que M, V, C y δ representan la masa, el volumen, la capacidad térmica y la densidad de la mezcla, respectivamente.

Si, primeramente, suponemos conocidas las fracciones másicas, el calor específico de la mezcla bifásica, c, se calculará como:

$$c = \frac{C}{M} = \frac{m_\alpha c_\alpha + m_\beta c_\beta}{M} = \eta_\alpha c_\alpha + \eta_\beta c_\beta \qquad (22.42a)$$

Si, por el contrario, suponemos conocidas las fracciones volumétricas y las densidades de cada fase, entonces:

$$c = \frac{C}{M} = \frac{m_\alpha c_\alpha + m_\beta c_\beta}{M} = \frac{\delta_\alpha v_\alpha c_\alpha + \delta_\beta v_\beta c_\beta}{\delta V} = \frac{\delta_\alpha \phi_\alpha c_\alpha + \delta_\beta \phi_\beta c_\beta}{\delta} \qquad (22.42b)$$

(Observe que de la comparación de estas dos últimas expresiones se desprende que $\delta_i/\delta = \eta_i/\phi_i$).

© Ediciones Paraninfo

¿Y cómo procederemos para el cálculo de la conductividad térmica de la mezcla bifásica? En el Capítulo 17 propusimos la Expresión (17.39) para estimar la resistividad eléctrica de una mezcla de dos fases distribuidas uniformemente, a partir de la resistividad eléctrica de cada uno de sus componentes y de sus fracciones volumétricas. Vamos a asumir aquí que dicha ecuación también es válida para describir la resistividad térmica de una mezcla bifásica en las mismas condiciones. De este modo, la conductividad térmica de la mezcla (la inversa de la resistividad térmica) se calcularía mediante:

$$\kappa^{-1} = \phi_\alpha(\kappa_\alpha)^{-1} + \phi_\beta(\kappa_\beta)^{-1} \qquad (22.43a)$$

Si lo que se conocen son las fracciones másicas (η_i) y no las volumétricas (ϕ_i), basta tener en cuenta que $\delta_i/\delta = \eta_i/\phi_i$. De este modo:

$$\kappa^{-1} = \frac{\delta\eta_\alpha}{\delta_\alpha}(\kappa_\alpha)^{-1} + \frac{\delta\eta_\beta}{\delta_\beta}(\kappa_\beta)^{-1} \qquad (22.43b)$$

Ahora bien, si las fases no se distribuyen uniformemente, las Expresiones (22.43) pueden no ser válidas. Para disposiciones laminares pueden proponerse expresiones similares a las propuestas para el módulo de Young, Expresiones (13.20a) y (13.20b), dependiendo de si la corriente fluye paralela o perpendicularmente a las láminas, respectivamente.

22.6. Fenómenos termoeléctricos

Bajo la denominación de **termoeléctricos**, se incluyen a aquellos fenómenos que representan un acoplamiento entre las propiedades térmicas y eléctricas. Son interesantes principalmente dos: los denominados **efecto Seebeck** y **efecto Peltier**.

22.6.1. Efecto Seebeck en metales

Consideremos una varilla de un material metálico con sus extremos a temperaturas diferentes, T_1 y T_2, tales que $T_1 > T_2$. En el extremo caliente, la energía cinética promedio de los electrones será superior a la de los electrones en el extremo frío (esto se debe a la diferente forma de la función de Fermi en los extremos). Como consecuencia, se producirá un flujo neto de electrones desde el extremo caliente al frío. Como resultado de este flujo de electrones provocado por el gradiente térmico, en el extremo frío se acumulará carga negativa, y el extremo caliente quedará cargado positivamente. Esta polarización origina una diferencia de potencial que crea, a su vez, un campo eléctrico a lo largo de la barra, que tiende a oponerse al trasiego de electrones (Figura 22.15). Se alcanzará, pues, una situación de equilibrio en la que la diferencia de potencial inducida es constante (V_A).

El **poder termoeléctrico**[10] o **coeficiente Seebeck** de un metal (α) se define como la tensión que se origina entre sus extremos cuando, entre ellos, existe una diferencia de temperatura de 1 K. Por convenio, el signo de α se establece considerando el potencial del extremo frío respecto del caliente (por lo que, de acuerdo con la explicación anterior, cabe esperar que sean valores negativos). La Tabla 22.6 recoge los valores de los poderes termoeléctricos de algunos materiales metálicos seleccionados. Si se fija, en la lista, no se incluye ningún material ferromagnético; la fuerte variación de la capacidad térmica asociada a la transformación ferromagnético/paramagnético, que se extiende, generalmente, sobre un amplio rango de temperaturas, descarta a estos materiales como adecuados para sondas térmicas (una de las principales aplicaciones de este efecto), pues falsearían las temperaturas. (En realidad, sí pueden emplearse, pero en un

[10] Algunos autores lo llaman, inapropiadamente a nuestro juicio, *potencia termoeléctrica*.

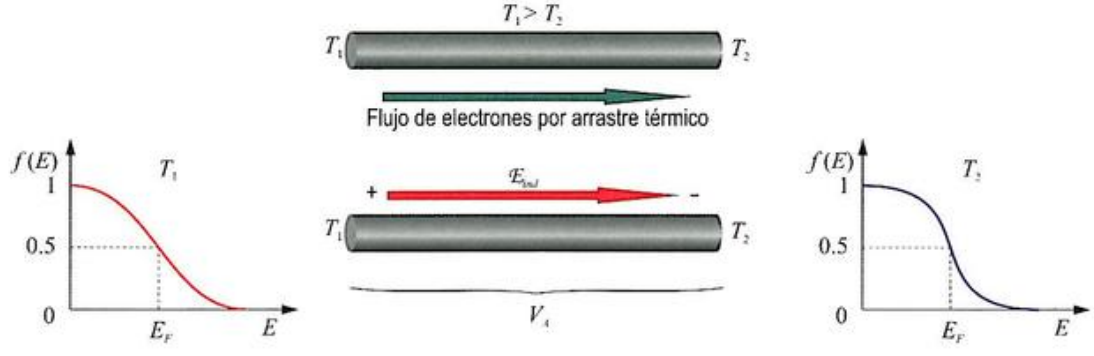


Figura 22.15. Cuando los extremos de una barra conductora se someten a diferente temperatura, se induce entre ellos una diferencia de potencial como consecuencia de que, en promedio, los electrones del extremo caliente tienen más energía que los del extremo frío. Esta diferencia origina un campo eléctrico que se opone al flujo de electrones, consiguiendo el equilibrio.

Tabla 22.6. Poder termoeléctrico de varios metales no ferromagnéticos a diferentes temperaturas.

Material	Temperatura (°C)	Poder termoeléctrico, α (μV/K)
Ag	0	1.38
	27	1.51
	100	3.68
Al	0	-1.60
	27	-1.80
	100	-0.20
Au	0	1.79
	27	1.94
Cu	0	1.70
	27	1.84
	100	3.98
K	27	-12.5
Li	0	14
Mg	0	-1.3
	27	-1.46
Mo	0	4.71
	27	5.57
Pb	0	-1.15
	27	-1.3
Pd	0	-9.00
	27	-9.90
Pt	0	-4.45
	27	-5.28
W	27	0.9
	100	5.0

rango de temperaturas restringido que no incluya al de la transformación).

Como puede observarse en la Tabla 22.6, los poderes termoeléctricos no siempre son negativos. En la explicación anterior, se supuso (implícitamente) que la difusión de los electrones desde el extremo caliente al frío era consecuencia de que los electrones del extremo caliente tienen velocidades y recorridos libres medios más altos que los electrones del extremo frío (es lo que cabría esperar si los electrones fueran completamente libres). Pero la realidad es más compleja, ya que los electrones sufren continuamente colisiones con los iones vibrantes del metal (fonones). Dado que estos procesos dispersivos se intensifican al aumentar la temperatura, el resultado puede ser que los electrones de la zona caliente tengan velocidades medias y recorridos libres medios menores que los electrones del extremo frío. Y esto, consecuentemente, conduce a un poder termoeléctrico positivo. Además, el poder termoeléctrico resulta ser muy sensible a los defectos estructurales; cualquier causa que aumente la resistividad, como la deformación en frío, aumentará también el poder termoeléctrico.

Se ha propuesto la siguiente expresión teórica (**ecuación de Mott-Jones**) para el poder termoeléctrico:

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F}\eta \qquad (22.44)$$

donde η es una constante numérica que introduce la dependencia con los procesos dispersivos (y que puede ser positiva o negativa). La Expresión (22.44) no se aplica a los metales en los que los electrones pueden sufrir transiciones entre bandas de energías solapadas, como es el caso de los metales de transición, por ejemplo el Ni. En este caso, la descripción teórica se vuelve extremadamente compleja.

Pero ¿cómo medir la diferencia de potencial establecida entre los extremos de la varilla? Obviamente, se requiere un segundo hilo metálico (Figura 22.16) que se encuentre conectado a un voltímetro. Si el metal B (del hilo) es idéntico al A (de la varilla), se inducirá también en dicho hilo una diferencia de potencial exactamente igual a la de A, por lo que el voltímetro no detectará diferencia de potencial alguna, pues $V_{AB} = V_A - V_B = 0$. Sin embargo, si los metales fueran distintos, se inducirían diferentes caídas de potencial entre los extremos de los hilos y, por lo tanto, la lectura del voltímetro sería distinta de cero, $V_{AB} = V_A - V_B \neq 0$. Un dispositivo como el descrito se denomina **par termoeléctrico** o **termopar**. La diferencia de potencial inducida térmicamente en un termopar recibe el nombre de **tensión Seebeck**, y el fenómeno en sí es ampliamente conocido como **efecto Seebeck**. Lo interesante de este fenómeno es que la tensión Seebeck se acrecienta (en valor absoluto) conforme aumenta la diferencia de temperatura entre los extremos.

Figura 22.16. Esquema básico de un *termopar* constituido por dos hilos con dos uniones soldadas y un voltímetro. La tensión inducida, medida por el voltímetro, es la denominada *tensión Seebeck* y dependerá de la diferencia de temperaturas entre los extremos.

Si los poderes termoeléctricos de los hilos de un termopar AB son α_A y α_B, respectivamente, entonces, la tensión Seebeck (V_{AB}) puede calcularse como $V_{AB} = (\alpha_A - \alpha_B)\Delta T$. Para las combinaciones de metales habituales, a temperatura am-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

biente y superiores, es del orden de milivoltios, mientras que a muy bajas temperaturas es del orden de microvoltios. (En realidad, el cálculo no es tan simple puesto que los poderes termoeléctricos varían con la temperatura, una circunstancia que obliga a hacer uso del cálculo integral. El Ejercicio resuelto 22.11 aborda este problema).

La Tabla 22.7 muestra los sistemas termopares de uso común, y la gráfica de la Figura 22.17 representa la tensión generada en función de la diferencia de temperatura entre las dos uniones y del tipo de termopar (designado por letras mayúsculas).

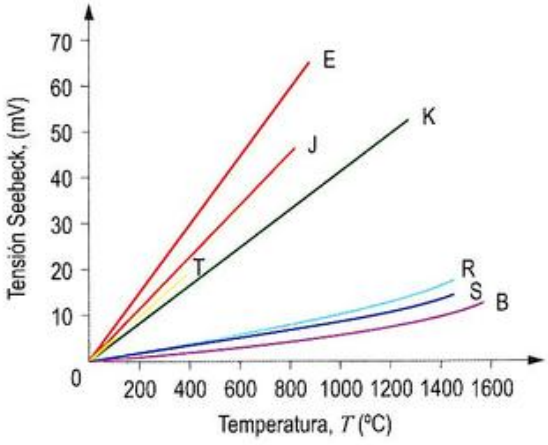


Figura 22.17. Variación con la temperatura de la tensión Seebeck para los diferentes tipos de termopares.

Ejercicio resuelto 22.11

Un termopar está constituido por dos hilos metálicos A y B, cuyos poderes termoeléctricos son α_A y α_B, y sus niveles de Fermi, $E_F(A)$ y $E_F(B)$.

a) Encuentre una expresión para la tensión Seebeck que se establecería si los extremos se situasen a temperaturas T_0 y T.

b) Aplique la expresión obtenida a un termopar constituido por hilos de aluminio (A) y cobre (B), y siendo T_0 = 0 °C y T =100 °C.

Datos: E_F(Al) = 11.6 eV, E_F(Cu) = 7.01 eV, η (Al) = 2.78 y η (Cu) = -1.79.

Los termopares resultan extraordinariamente útiles como sondas de temperatura (Figura 22.18a). En efecto, fijando la temperatura T_2 (normalmente mediante una mezcla de hielo y agua, que a 1 atmósfera de presión, garantiza 0 °C), la diferencia de potencial medida, V_{12}, será exclusivamente función de T_1. La dependencia no tiene por qué ser lineal, pero la no linealidad no es ninguna restricción, pues la dependencia exacta con la temperatura de V_{12} se encuentra tabulada para los termopares habituales. Lo importante es la correlación existente entre T_1, o $(T_1 - T_2)$, y V_{12}, que es la base termométrica.

Aun cuando la Figura 22.18a ilustra un dispositivo básico completamente funcional, en la actualidad se emplea

Tabla 22.7. Características de las principales categorías de termopares.

Tipo	Nombre común	A	B	Ambiente de trabajo soportado	Máxima temperatura de servicio (°C)
B	Platino-rodio/ platino-rodio	70Pt-30Rh	94Pt-6Rh	Oxidante vacío inerte	1 700
E	Níquel-cromo/ constantán	90Ni-9Cr	44Ni-55Cu	Oxidante	870
J	Hierro/ constantán	Fe	44Ni-55Cu	Oxidante reductor	760
K	Níquel-cromo/alumel	90Ni-9Cr	94Ni-Al-Mn-Fe-Si-Co	Oxidante	1 260
N	Nicrosil/nisil	84Ni-14Cr-1.4Si	95Ni-4.4Si-0.15Mg	Oxidante	1 260
R	Platino/ platino-rodio	87Pt-13Rh	Pt	Oxidante inerte	1 480
S	Platino/ platino-rodio	90Pt-10Rh	Pt	Oxidante inerte	1 480
T	Cobre/ constantán	Cu	44Ni-55Cu	Oxidante reductor	370

un montaje algo más sofisticado (Figura 22.18b). En este, se emplean tres tipos de hilos, en lugar de dos. El tercer hilo suele ser de cobre, y es el que garantiza las conexiones internas en el instrumento de medida. Los cables *A* y *B* se conectan a *C* a través de sendas uniones frías, situadas sobre una placa disipadora de calor, y cuya temperatura es conocida en todo momento gracias a un termistor (no es necesario, por tanto, el engorroso foco frío de agua-hielo). Nuevamente, un voltímetro situado en el cable *C* determina la tensión Seebeck que es convertida a temperatura por el propio instrumento (a través de funciones internas de conversión sensibles al tipo de termopar).

Pero, si se dispone de un termistor, ¿por qué usar el termopar? Obviamente, porque los termopares permiten trabajar en rangos de temperaturas más amplios que incluyen altas temperaturas; rangos a los no pueden acceder los actuales dispositivos termistores basados en semiconductores.

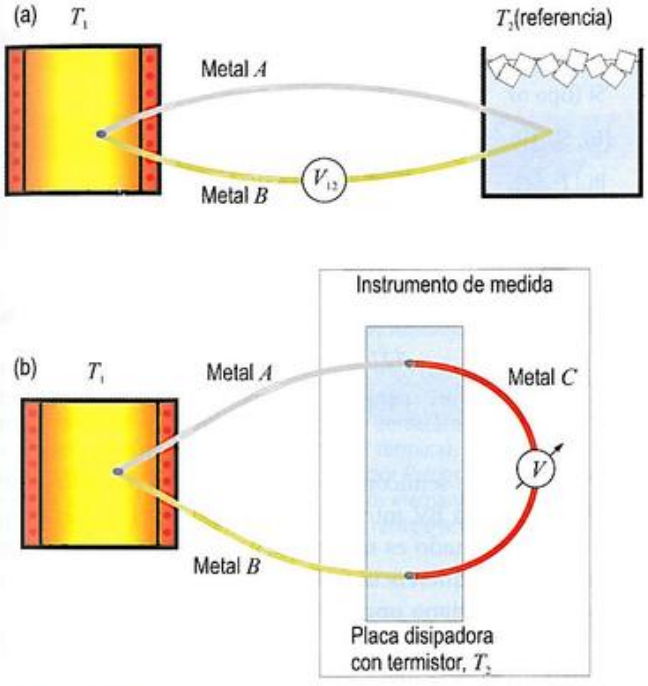


Figura 22.18. (a) Dispositivo de medida que utiliza un foco térmico de temperatura conocida (agua + hielo). (b) Dispositivo actual de medida que emplea tres tipos de conductores y en el que la temperatura fría es determinada mediante un termistor semiconductor.

En el diseño de termopares eficientes, no solo deben considerarse los poderes termoeléctricos de los materiales, sino también otros factores. Por ejemplo, para aplicaciones de alta temperatura, los materiales deben ser resistentes a la corrosión, a la interdifusión y al ataque químico. Deben ser, además, flexibles y suficientemente largos. Esto descarta a los semiconductores cerámicos (frágiles) para su construcción y obliga, irremisiblemente, a pensar únicamente en los metales.

Pese a su aparente fiabilidad y precisión, los termopares pueden introducir frecuentes errores de medida si no se toman las precauciones adecuadas. Un problema que a menudo se presenta, y difícil de detectar, lo suponen los contactos eléctricos no deseados entre los dos hilos metálicos. Estas uniones introducirán sus propios potenciales, falseando la medida. Otra fuente de error común (muy presente en entornos industriales) es el ruido eléctrico. A veces es suficiente retorcer los dos hilos del termopar mutuamente, para asegurarse de que los dos hilos reciben el mismo ruido, que puede descartarse mediante filtros eléctricos adecuados.

Ejercicio resuelto 22.12

La curva de calibración de un determinado termopar (cobre-constantán) es la siguiente:

T (°C)	*V* (mV)	*T* (°C)	*V* (mV)
-200	-5.70	150	6.62
-150	-4.69	200	9.20
-100	-3.40	250	11.98
-50	-1.85	300	14.90
0	0.00	350	17.92
20	0.80	400	21.00
40	1.63	450	24.15
60	2.48	500	27.41
80	3.35	600	34.31
100	4.25		

Represente la nube de puntos con ayuda de una hoja de cálculo, añada una curva de tendencia (por regresión) y calcule la temperatura a la que estaría la sonda si la tensión medida fuera de 4.01 mV.

22.6.2. Efecto Peltier en metales

Si se conecta una batería a un termopar, tal como muestra la Figura 22.19, la corriente eléctrica que circula se verá acompañada por una corriente térmica, de tal manera que una unión se calentará, mientras que la otra se enfriará (cuál se caliente o se enfríe depende de la naturaleza de los cables y de qué modo se inserte la batería). En este sentido, el **efecto Peltier** no es más que el fenómeno inverso del *efecto Seebeck*. Ni el efecto Peltier ni el Seebeck dependen de la *naturaleza* de la unión entre los dos materiales. Los efectos se deben únicamente a los materiales mismos, y no a las propiedades de la unión.

© Ediciones Paraninfo

Figura 22.19. Dispositivo elemental de Peltier basado en dos hilos con dos uniones.

El efecto Peltier se ha aprovechado como una forma sencilla de refrigerar/calentar. Desgraciadamente, los dispositivos Peltier fabricados con materiales metálicos están abocados a presentar eficiencias muy bajas debido, principalmente, a sus elevadas conductividades térmicas. Analizaremos con más detalle este importante aspecto en el apartado siguiente.

22.6.3. Termoelectricidad en semiconductores

Como en los materiales metálicos, en los materiales semiconductores, independientemente de si son n o p, también sucederá que los portadores mayoritarios (electrones o huecos) abandonarán el extremo caliente y se concentrarán en el frío. Aunque el fenómeno es el mismo, el resultado no, pues los signos del potencial variarán como consecuencia de que electrones y huecos tienen signos opuestos (Figura 22.20). El comportamiento de los semiconductores n es cualitativamente idéntico al de los metales, por tanto, en general, tendrán un poder termoeléctrico *negativo*. En cambio, los semiconductores p tienen un comportamiento opuesto, por lo que su poder termoeléctrico será generalmente *positivo*.

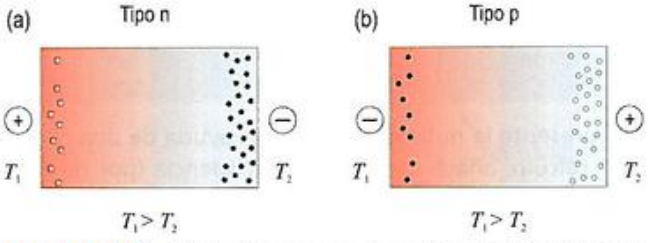


Figura 22.20. Efecto Sebeeck en un semiconductor extrínseco (a) tipo n y (b) tipo p que muestra la acumulación de portadores que se consigue en la situación de equilibrio.

Hay una diferencia adicional con respecto a los materiales metálicos: en los semiconductores, los efectos termoeléctricos son más intensos y sus poderes termoeléctricos superan en dos órdenes de magnitud a los de los conductores (Tabla 22.8). En parte, esto se debe a que la concentración de portadores de los semiconductores es muy sensible a la temperatura, y el extremo caliente tendrá más portadores por unidad de volumen que el extremo frío. Pero la razón fundamental reside en la existencia de una banda de energía prohibida. En un conductor ideal, la mayoría de los portadores están cerca del nivel de Fermi. Sin embargo, en un semiconductor extrínseco tipo n, los portadores mayoritarios ocupan estados, en la BC, muy por encima del nivel de Fermi. En consecuencia, el calor transportado por una corriente eléctrica en un semiconductor tipo n excede al calor transportado por la misma corriente en un conductor ideal. Si el flujo de corriente se invierte, los electrones de conducción aumentarían su energía promedio absorbiendo calor.

Tabla 22.8. Poder termoeléctrico de varios materiales semiconductores a diversas temperaturas.

Material	Temperatura (°C)	Poder termoeléctrico, α (μV/K)
CdS	25	700
Cu_2Se	25	135
GaN	25	70
Ge (tipo p)	25	600
Ge (tipo n)	25	-830
Si (tipo p)	25	300
Si (tipo n)	25	-500
$(Bi, Sb_2)Te_3$	25	195
$Bi_2(Te,Se)_3$	100	-210
ZnSb	200	220
InSb	500	-130
Ge (tipo n)	700	-210
TiO_2	727	-200
$(Li_{0.05}Ni_{0.95}O)$	1 100	225

En el caso de semiconductores tipo p, los portadores se encuentran, en la BV, muy por debajo del nivel de Fermi, y el calor transportado es mucho menor que en el conductor ideal. Esta gran diferencia da lugar a un considerable efecto Peltier, pero de signo opuesto. Así, una unión semiconductora pn, resulta más eficiente para absorber o liberar calor que una unión bimetálica. No es casualidad, por tanto, que la mayoría de los dispositivos que tratan de aprovechar este efecto estén basados en uniones pn.

Aprovechando el efecto Seebeck de los semiconductores puede generarse una diferencia de potencial útil para alimentar un circuito (Figura 22.21a). Los dispositivos diseñados para este propósito se denominan *generadores termoeléctricos*. Generalmente, se usan muchas uniones en serie y se requiere una diferencia de temperatura de varios cientos de grados. Aunque los generadores termoeléctricos no son eficientes, son compactos y se instalan y operan fácilmente.

De modo similar, gracias al efecto Peltier de los semiconductores, puede construirse un refrigerador/calentador silencioso y compacto (Figura 22.21b). A medida que la corriente

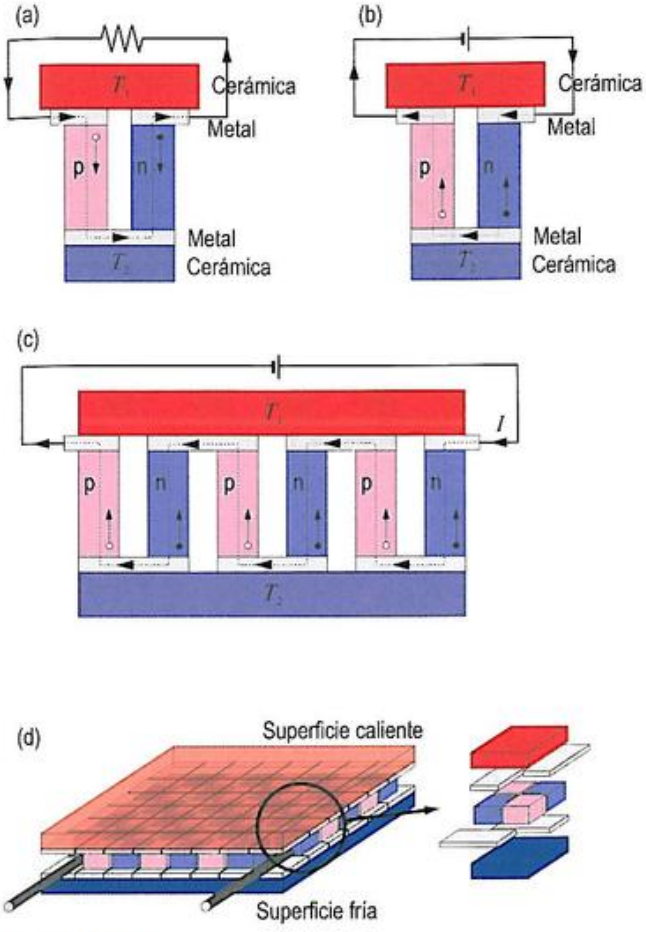


Figura 22.21. (a) Dispositivo termoeléctrico basado en semiconductores, configurado como generador eléctrico Seebeck, y constituido por una unión n-metal-p y dos láminas de cerámica (eléctricamente aislantes, pero de buena conductividad térmica). (b) Dispositivo termoeléctrico configurado como refrigerador Peltier. (c) Un montaje de refrigerador Peltier compuesto por muchos elementos. (d) Esquema de un dispositivo real en forma de placa de refrigeración, constituida por una matriz de uniones p-metal-n.

pasa a través del termopar, el calor es absorbido en la unión fría y es emitido en la unión caliente; el proceso inverso se produce cuando se invierte la corriente. En otras palabras, el termopar «bombea» el calor desde la unión fría hasta la unión caliente. La calefacción por el efecto de Peltier puede ser más eficiente que la calefacción por resistencia eléctrica. El calentador ideal de Peltier usa trabajo eléctrico solamente para bombear energía térmica contra gradiente térmico («cuesta arriba») como cualquier refrigerador o bomba de calor, pero necesita una potencia considerablemente menor.

La ineficiencia de la bomba de calor de Peltier se debe al calor perdido a través de los termopares desde el lado caliente al frío, y al calentamiento debido a la resistencia eléctrica de los termopares. Como el calor transferido es proporcional al flujo de corriente a través del termopar, son deseables corrientes elevadas; sin embargo, el calentamiento por efecto Joule limita el valor de la corriente. Los dispositivos útiles requieren un gran número de termopares conectados en serie, como se muestra en las Figuras 22.21c y 22.21d.

En el diseño de sistemas y de dispositivos eficientes, son necesarios materiales con grandes coeficientes de Peltier, los cuales estarán, lógicamente, íntimamente relacionados con los poderes termoeléctricos. Además, los materiales deben tener baja conductividad térmica (κ) para reducir las transferencias térmicas y altas conductividades eléctricas (σ) para minimizar el calentamiento por efecto Joule. Una *cifra de mérito* (adimensional) que combina estos efectos se define como:

$$ZT = \alpha_{AB}^2 \left(\sqrt{\frac{\kappa_A}{\sigma_A T}} + \sqrt{\frac{\kappa_B}{\sigma_B T}} \right)^{-2} = \alpha_{AB}^2 T \left(\sqrt{\frac{\kappa_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\kappa_B}{\sigma_B}} \right)^{-2} \tag{22.45}$$

donde α_{AB} es la diferencia de poderes termoeléctricos, esto es, $\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B$.

Como para los metales, de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz, el cociente $\kappa/(\sigma T)$ es constante con la temperatura, ZT será proporcional a α_{AB}^2, y su dependencia con la temperatura será exclusivamente debida a este término. Desgraciadamente, los metales tienen poderes termoeléctricos muy pequeños. En el otro extremo, si se observa la Figura 22.22, los materiales dieléctricos tienen un poder termoeléctrico elevado, pero una conductividad eléctrica muy baja, lo que se traduce en valores bajos de ZT. Los materiales con un mejor maridaje de estas propiedades son los semiconductores y son, por tanto, los que alcanzan valores de ZT más elevados.

Hasta los años noventa del siglo pasado, los mayores valores de ZT (del orden de 1, aunque algo inferiores) se alcanzaron con materiales del tipo Sb-Te, Pb-Te e Yb-Mn-Sb,

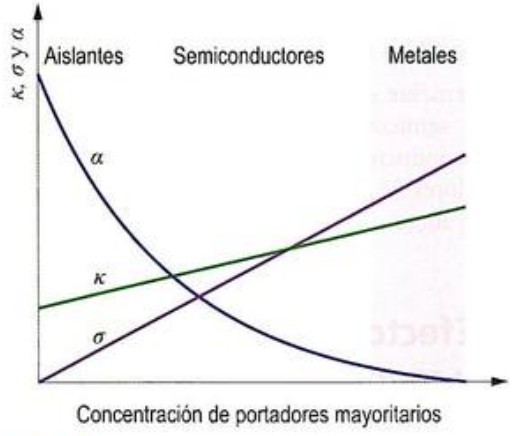


Figura 22.22. Representación cualitativa de la conductividad térmica (κ), eléctrica (σ) y poder termoeléctrico para los materiales aislantes, metálicos y semiconductores.

© Ediciones Paraninfo

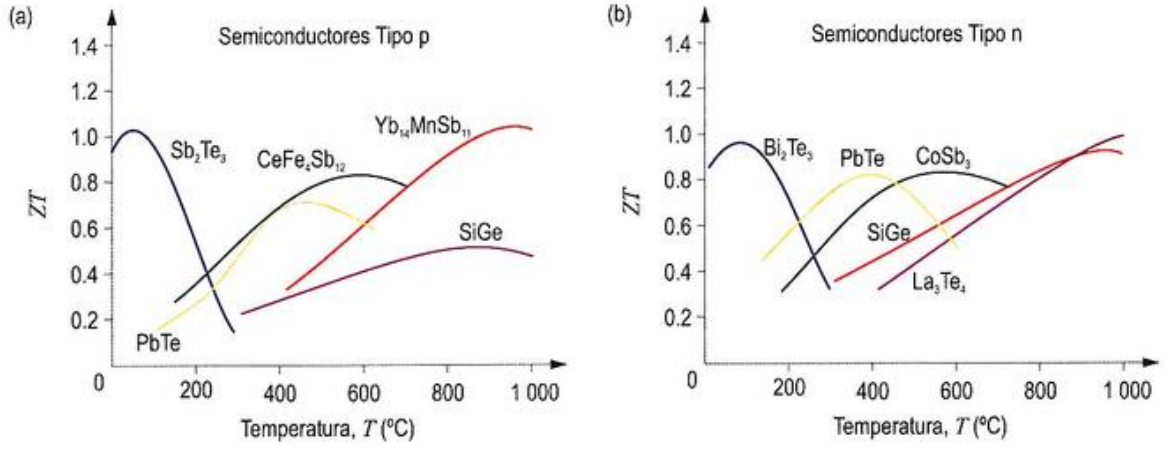


Figura 22.23. Representación de la cifra de mérito *ZT* para semiconductores (a) tipo p y (b) tipo n.

adecuados para trabajar a temperaturas del orden de 100, 400 y 1 000 °C, respectivamente. Su gran inconveniente, como puede apreciarse en la Figura 22.23, es que no mantienen el valor de *ZT* en rangos de temperaturas muy amplios.

En la actualidad, están siendo estudiados tres grupos de materiales (todos ellos con estructura cristalina compleja y enlaces débiles). El primer grupo lo constituyen los compuestos con fórmula general *XYZ*, siendo *X* e *Y* metales de transición y *Z* un metaloide. Hasta la fecha, el mayor valor de *ZT* obtenido con un compuesto de este grupo es de 0.7, a unos 750 K. El segundo grupo lo forman los compuestos de GaSi, GaGe o GaSn que forman estructuras bastante «vacías» en cuyas oquedades pueden alojarse átomos pesados (tierras raras). Los mejores *ZT* porporcionados por este grupo se acercan a la unidad, a unos 800 K. El tercer grupo lo forman compuestos que tienen una estructura cúbica de tipo MX_3 (siendo *M* un metal de transición y *X* = As, P o Sb), en cuyo centro también pueden albergarse átomos pesados. Los mejores *ZT* obtenidos se aproximan a 1.4 a unos 800 K.

Recientemente se ha abierto una nueva vía con el desarrollo de semiconductores nanocristalinos y multicapas metal-semiconductor, entre otros, con los que están alcanzándose valores de *ZT* del orden de 3, algo impensable hace unos pocos años.

22.7. Efectos electrocalórico y magnetocalórico

El llamado **efecto electrocalórico** consiste en la variación de la temperatura que tiene lugar en algunos materiales cuando estos se exponen a un campo eléctrico. A menudo, es considerado como el proceso inverso del efecto piroeléctrico[11].

El mecanismo que hace posible este efecto no está totalmente establecido y existe cierta controversia sobre su origen. La clave parece residir en que las variaciones del campo eléctrico hacen variar la entropía del material.

Este efecto fue intensamente estudiado en las décadas de los sesenta y de los setenta del siglo pasado, pero nunca llegó a ser explotado comercialmente puesto que los resultados conseguidos eran insuficientes para propósitos prácticos. Sin embargo, en el año 2006 se descubrió que películas delgadas de material cerámico PZT (con plomo, titanio, zirconio y oxígeno como componentes) exhibían una respuesta electrocalórica mucho más intensa que las hasta entonces conocidas, permitiendo enfriamientos de hasta 12 K para variaciones de campo eléctrico de 48 MV/m, a una temperatura de 220 °C. En la misma línea, en el año 2008, se demostró que un material ferroeléctrico polimérico podía alcanzar también 12 K de enfriamiento a temperatura próxima a la ambiente.

Por otra parte, el denominado **efecto magnetocalórico** consiste en la variación de la temperatura que tiene lugar en algunos materiales cuando estos se exponen a un campo magnético. Fue descubierto en 1881 en el hierro puro por el físico alemán Emil Warburg.

[11] La *piroelectricidad* es la capacidad de ciertos materiales para generar una tensión transitoria cuando se calientan o enfrían. La piroelectricidad no debe, por tanto, ser confundida con la termoelectricidad. En una aplicación de piroelectricidad típica, todo el material cambia de una temperatura a otra y el resultado es una tensión transitoria a través del material. Por el contrario, en una aplicación termoeléctrica, un lado del material se mantiene a una temperatura y el otro lado, a una temperatura diferente, y el resultado es una tensión permanente a través del material.

Cuando el campo magnético aplicado externamente disminuye, los dominios magnéticos de un material (con capacidad magnetocalórica) se desalinean respecto de la dirección del campo magnético debido a la agitación térmica (fonones). Si el material está aislado adiabáticamente (esto es, no puede ni ceder ni recibir calor con el exterior), la temperatura irá disminuyendo a medida que los dominios vayan absorbiendo energía térmica necesaria para reorientarse.

Aunque mejor comprendido que el efecto electrocalórico, la tecnología de generación de frío basada en el efecto magnetocalórico no está completamente desarrollada, pero es previsible, en breve, que acabe imponiéndose a la tecnología actual (basada en la compresión y expansión de un gas de forma cíclica) por sus múltiples ventajas. Los refrigeradores magnéticos son ecológicos, silenciosos y de menor consumo energético que los modelos actuales (en la Adenda de este capítulo, encontrará más información sobre este tema).

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

22.1. Se sabe que, a temperatura ambiente, los átomos de un metal puro vibran con una frecuencia de $1.1572 \cdot 10^{11}$ Hz, y la amplitud máxima de dichas vibraciones es de $2.188 \cdot 10^{-11}$ m. Determine de qué metal se trata. Necesitará consultar una Tabla Periódica (Apéndice C) que recoja las masas atómicas de los elementos.
Datos: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J·K^{-1}.

Solución: Níquel.

22.2. Desean fabricarse lingotes de plata de 20 cm de longitud. Calcule cuál ha de ser la longitud a temperatura ambiente (298 K) que debe tener el molde en el que va a verterse la Ag para su solidificación.
Datos: α_L(Ag) = $18.9 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} y T_F (Ag) = 1 235 K.

Solución: 20.36 cm.

22.3. Desea recubrirse una chapa de acero AISI 1025 con un material cerámico para mejorar su dureza superficial. La chapa va a colocarse de modo que ninguna de sus dilataciones esté impedida. Escoja, de entre los dos materiales cerámicos de la tabla, aquel que permita alcanzar una mayor temperatura sin que el recubrimiento se agriete, indicando las temperaturas máximas alcanzables con ambos materiales.

	α_L (K^{-1})	E (GPa)	s_D (MPa)
Acero AISI 1 025	$12.5 \cdot 10^{-6}$	200	280
SiO_2	$8.8 \cdot 10^{-6}$	400	250
Al_2O_3	$0.5 \cdot 10^{-6}$	73	47

Solución: Alúmina, $T_{máx}(Al_2O_3)$ = 193.92 °C y $T_{máx}(SiO_2)$ = 78.65 °C.

22.4. Para su uso en laboratorio, se desea adquirir un recipiente que estará sometido a calentamientos y enfriamientos bruscos. Un distribuidor ofrece dicho recipiente fabricado con tres materiales diferentes (vea tabla adjunta). Determine qué material es el más adecuado para este fin.

	α_L (K^{-1})	E (GPa)	σ_f (MPa)	κ (W·m^{-1}·K^{-1})
Vidrio de borosilicato KG33	$3.15 \cdot 10^{-6}$	65	29	1.1
Vidrio de sílice 7913 (96.5 % SiO_2)	$0.75 \cdot 10^{-6}$	68	160	1.2
Vidrio sódico-cálcico	$9 \cdot 10^{-6}$	70	32	1.05

Solución: Vidrio de sílice 7913.

22.5. Las velocidades longitudinales y transversales del sonido en el platino son 3 260 y 1 730 m/s, respectivamente.
a) Estime su temperatura de Debye y calcule la desviación con respecto al valor experimental de 240 K.
b) Obtenga la frecuencia máxima de vibración de los átomos de dicho material a la T_D.
Datos: M(Pt) = 195.1 g/mol, δ(Pt) = 21.47 g/cm^3, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J·K.

Solución: (a) 233.18 K, -2.84 %. (b) $4.85 \cdot 10^{12}$ s^{-1}.

22.6. Conocido que, a temperatura ambiente, el calor molar del Au vale 25.174 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y, a 10 K, toma un valor de $43.26 \cdot 10^{-2}$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, calcule:

a) La capacidad específica molar del oro a 20 K.

b) Indique qué porcentaje, a 20 K, supone la contribución electrónica a dicha capacidad.

Datos: $R = 8.31$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, la valencia del oro es 1, 1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

Solución: a) 3.47068 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. b) 0.34 %.

22.7. Estime el calor molar del aluminio a 25 K sabiendo que las velocidades longitudinales y transversales de propagación del sonido en este material, a temperatura ambiente, son 6 420 y 3 040 m/s, respectivamente.

Datos: $E_F = 11.63$ eV, $z = 3$, M(Al) = 26.98 g/mol, δ(Al) = 2.7 g/cm^3, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J·s, $R = 8.31$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y 1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J.

Solución: $7.8 \cdot 10^{-2}$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

22.8. Se desea adquirir un equipo de acondicionamiento de aire para una habitación situada en un lugar en el que la temperatura mínima en invierno es de 2 °C. Se supone, debido a la situación de la habitación y a su sistema de aislamiento, que las pérdidas a través de las paredes, techo y suelo son despreciables con respecto a las que se producen a través de un gran ventanal de 1.5×2 m de vidrio sódico-cálcico, de espesor 8 mm.

a) Calcule la potencia calorífica mínima que debe suminstrar el equipo para asegurar una temperatura interior de 24 °C.

b) Si el equipo es capaz de extraer la misma potencia calorífica que la que puede suministrar, determine qué temperatura habría en el interior de la habitación cuando la exterior fuese de 40 °C.

Dato: κ(vidrio) = 1.05 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Solución: (a) 8 662.5 W. (b) 18 °C.

22.9. Suponga una olla de cocina con geometría cilíndrica de 25 cm de diámetro, 10 cm de altura y 1.5 mm de espesor. Se le aplica una potencia calorífica tal que la temperatura en su interior se mantiene constante a 80 °C, mientras que la temperatura en la cocina es de 25 °C.

a) Desde el punto de vista de las pérdidas térmicas, indique qué material cree que es más adecuado para fabricar la olla: aluminio o acero inoxidable AISI 316.

b) Señale qué material, de entre los dos anteriores, sería el más idóneo desde el punto de vista de la potencia calorífica que hay que suministrar para calentar la olla.

c) Teniendo en cuenta los apartados anteriores, describa cuál debe ser la disposición ideal de materiales en una olla.

Datos: κ(Al) = 247 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ y κ(inox) = 16.3 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$.

Solución: (a) AISI 316. b) Al. (c) AISI 316, salvo en la base, que será de Al (fondo difusor).

22.10. Suponiendo que los recorridos libres medios de electrones y fonones son aproximadamente iguales, determine la relación existente entre las contribuciones electrónicas y vibratorias de la conductividad térmica del cobre a temperatura ambiente.

Datos: $m_e^* = 1.01 \cdot m_e$, $E_F = 7$ eV, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg, $z = 1$, $v_l = 4\,760$ m/s, $v_t = 2\,325$ m/s, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$, $R = 8.31$ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y 1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J.

Solución: 3.28.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

22.11. Se sabe que, a temperatura ambiente (20 °C), la resistividad eléctrica del Cu es de $1.7 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot m$ y la conductividad térmica de 394 W/(m·K).

a) Estime la conductividad térmica de dicho material a la temperatura de 550 °C sabiendo que la resistividad eléctrica a dicha temperatura es de $4.6 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot m$.

b) Cite en qué ley se basa para efectuar los cálculos.

Solución: a) 410 W/(m·K). b) Ley de Wiedemann–Franz.

22.12. Calcule el flujo de átomos entre los extremos de una pieza de una determinada solución sólida sabiendo que:

- La concentración de soluto intersticial en la base o disolvente (estructura CCC, a = 3.6 Å) varía del 0.025 % al 0.020 % (en porcentaje atómico) entre dichos puntos.
- Al establecerse una diferencia de temperatura de 20 °C entre ambos extremos de la pieza, se produce un flujo de calor de $5 \cdot 10^4$ W/m^2.
- Al someter la pieza a un campo eléctrico de 10 V/m, se obtiene una densidad de corriente de $4 \cdot 10^7$ A/m^2.

Datos: temperatura media de la pieza = 900 °C, $D_0 = 1 \cdot 10^{-5}$ m^2/s, Q = 135 432 J/mol y R = 8.314 J/(mol K). Suponga que las propiedades del material no varían con las variaciones de concentración de soluto consideradas. Utilice tres decimales en los cálculos.

Solución: a) $8.876 \cdot 10^{14}$ átomos/(m^2·s).

22.13. En el Ejercicio resuelto 22.11, se ha encontrado que la expresión:

$$V_{AB} = -\frac{\pi^2 k_B^2}{6e}\left(\frac{\eta_A}{E_{FA}} - \frac{\eta_B}{E_{FB}}\right)\left(T^2 - T_0^2\right)$$

permite calcular la tensión Seebeck que se establece entre los extremos de dos hilos metálicos A y B, cuyos niveles de Fermi son $E_F(A)$ y $E_F(B)$. Demuestre que esta expresión es equivalente a $V_{AB} = (\alpha_A - \alpha_B)\Delta T$, siendo α_A y α_B los poderes termoeléctricos de A y B.

Solución: La expresión es equivalente.

22.14. Se desea construir un generador termoeléctrico, para lo cual se dispone de dos parejas de materiales: una de ellas compuesta por metales, y otra, por semiconductores (tabla adjunta). Determine qué par de materiales será más eficiente a temperatura ambiente y determine el valor de ZT definido por la Expresión (22.43).

Datos (a temperatura ambiente):

	α (μV·K^{-1})	σ (Ω·m)$^{-1}$	κ (W·m^{-1}·K^{-1})
Metal 1	-1.66	$37.66 \cdot 10^6$	-
Metal 2	5.57	$19.23 \cdot 10^6$	-
Semiconductor 1	-200	$4.5 \cdot 10^5$	14
Semiconductor 2	150	$1.4 \cdot 10^6$	1.2

Solución: Semiconductores, ZT = 0.86.

PREGUNTAS TIPO TEST

22.1. Una varilla de latón con $\alpha_L = 2 \cdot 10^{-5}$ K^{-1} y longitud inicial 10 cm, tras incrementar su temperatura en 200 °C, alcanzará una longitud de:
a) 10.02 cm.
b) 10.04 cm.
c) 10.06 cm.

22.2. La dilatación térmica es el resultado del aumento de la distancia promedio entre los átomos del sólido.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.3. En relación a la curva de energía potencial frente a la distancia entre dos átomos (E_p-r), elija la respuesta incorrecta:
a) La mayoría de los materiales se dilatan cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados.
b) La dilatación térmica es consecuencia del carácter simétrico de la curva.
c) Los materiales que tienen la curva con una forma más estrecha y aguda tienen menor coeficiente de dilatación.

22.4. En relación al coeficiente de dilatación de materiales:
a) Cerámicos, es isótropo para el caso de los vidrios.
b) Poliméricos, suele tener un valor muy bajo. Menor que en los cerámicos.
c) Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

22.5. El esfuerzo de tracción inducido por una disminución de temperatura en una barra con los extremos fijos es $-E\alpha_L\Delta T$.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.6. La resistencia al choque térmico es mayor en materiales con:
a) Baja conductividad térmica y elevado coeficiente de dilatación térmica.
b) Elevada conductividad térmica y bajo coeficiente de dilatación térmica.
c) Baja conductividad térmica y bajo coeficiente de dilatación térmica.

22.7. Los materiales cerámicos suelen ser muy sensibles al choque térmico.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.8. En relación a las propiedades térmicas de los materiales, señale la opción incorrecta:
a) La capacidad térmica representa la energía necesaria para aumentar la temperatura del material en un grado.
b) Cuando se calienta un material, sus átomos vibran independientemente unos de otros.
c) En los materiales que disponen de electrones libres, como es el caso de los metales, la aplicación del calor produce un aumento de la energía cinética de estos electrones.
d) La conductividad térmica es una medida de la capacidad del material para transferir calor.

22.9. El calor específico de un material puede expresarse en las unidades:
a) J·K^{-1}.
b) J·K/m^2.
c) J·(K·kg)$^{-1}$.

22.10. El calor específico de un material a temperaturas cercanas a la ambiente y superiores no depende, en general, de la temperatura.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.11. En cuanto a las propiedades térmicas de los materiales, la temperatura de Debye:
a) Es la temperatura a partir de la cual permanece aproximadamente constante el calor específico a volumen constante.
b) Es la temperatura hasta la cual el calor específico molar a volumen constante es lineal con la temperatura.
c) Ninguna de las afirmaciones anteriores es correcta.

22.12. A temperaturas inferiores a la de Debye, la contribución de la red a la capacidad térmica molar es proporcional a T^3.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.13. En relación a la conducción térmica, elija la opción incorrecta:
a) No existe una contribución atómica a la conductividad térmica.
b) Una parte de la conducción del calor se realiza por fonones.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

c) Existe una contribución electrónica en la que los electrones acaban perdiendo el exceso de energía cinética, cediéndola a los átomos de la estructura con los que colisionan.

22.14. A temperatura ambiente, el aluminio es mucho mejor conductor térmico que el diamante.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.15. La expresión de la ley de Wiedemann-Franz es:
a) $\kappa T/\sigma = L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ W·Ω·K^{-1}.
b) $\sigma/\kappa T = L = 2.45 \cdot 10^{-8}$ W·Ω·K.
c) $\kappa/\sigma T = L = 2.45 \cdot 10^{8}$ W·Ω·K.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

22.16. La ley de Wiedemann-Franz permite determinar la resistividad de un material conductor como una suma de diferentes contribuciones, a saber, las vibraciones térmicas, las impurezas y otros defectos.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.17. Sabiendo que, para el Cu a 20 °C, $\rho = 1.7 \cdot 10^{-8}$ Ω·m y que el número de Lorenz (en unidades del S.I.) vale $2.45 \cdot 10^{-8}$, el valor estimado para la conductividad térmica a dicha temperatura será igual a:
a) 422.26 W/(m·K).
b) 187.5 W/(m·K).
c) 187.5 W·m/K.

22.18. El poder termoeléctrico de un metal es la tensión que se origina entre sus extremos cuando, entre ellos, existe una diferencia de temperatura de 1 K.
a) Verdadero.
b) Falso.

22.19. Los dispositivos refrigeradores/calentadores actuales basados en el efecto Peltier usan materiales:
a) Dieléctricos, ya que tienen un poder termoeléctrico muy elevado.
b) Metálicos, por su elevada conductividad térmica.
c) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

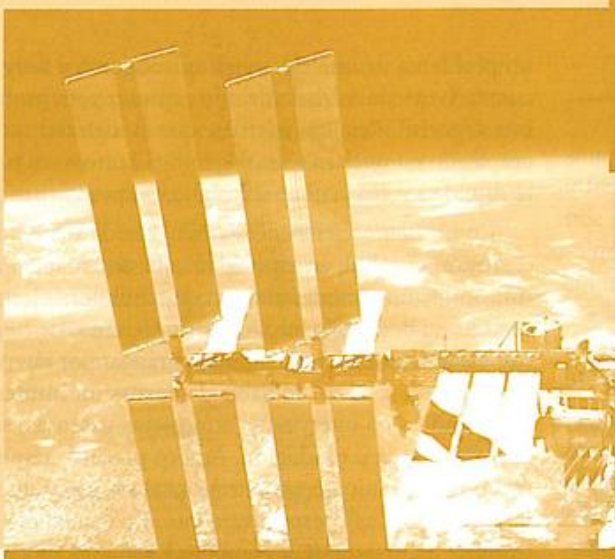
22.20. El efecto magnetocalórico se debe a que, al disminuir un campo magnético externo, el alineamiento de los dominios que ello produce hace que la temperatura del material descienda.
a) Verdadero.
b) Falso.

Solución de las preguntas tipo test

22.1. (b); **22.2.** (a); **22.3.** (b); **22.4.** (a); **22.5.** (a); **22.6.** (b); **22.7.** (a); **22.8.** (b); **22.9.** (c); **22.10.** (a); **22.11.** (a); **22.12.** (a); **22.13.** (a); **22.14.** (b); **22.15.** (d); **22.16.** (b); **22.17.** (a); **22.18.** (a); **22.19.** (c); **22.20.** (b).

© Ediciones Paraninfo

CAPÍTULO 23



Propiedades químicas de los materiales

CONTENIDO

23.1. Introducción
23.2. Corrosión de materiales metálicos
23.3. Corrosión de materiales cerámicos
23.4. Degradación de materiales poliméricos
23.5. Catálisis
23.6. Biocompatibilidad

RECURSOS DIGITALES

Nota 23.1. Deducción de la ecuación de Nernst
Nota 23.2. Prevención de la corrosión a través del diseño
Nota 23.3. Matemáticas de la oxidación
Nota 23.4. Ensayos de corrosión

Adenda: Importancia socioeconómica de la corrosión

© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

23.1. Introducción

Todos los materiales interaccionan químicamente con el ambiente que los rodea, aunque no todos con igual facilidad y en el mismo grado. A menudo, estas interacciones no son nada deseables, pues suponen un deterioro de las propiedades de los materiales que las sufren o, en el mejor de los casos, estropean su apariencia estética. Manteniendo el esquema que se ha venido siguiendo, denominaremos *propiedades químicas* a las distintas respuestas de los materiales ante la acción química de su entorno.

Obviamente, los mecanismos que provocan el deterioro de los materiales son bien diferentes para las distintas familias de materiales. En los materiales metálicos, puede haber pérdida de un material por disolución (*corrosión húmeda* o, simplemente, *corrosión*) o por formación de una capa o película no metálica (*corrosión seca* u *oxidación*). Los materiales cerámicos son relativamente resistentes al deterioro; solamente se vuelven vulnerables a muy elevada temperatura y en ambientes extremos. El deterioro de los materiales cerámicos también se denomina *corrosión*, aunque su naturaleza pueda ser muy diferente de la corrosión metálica. Para los materiales poliméricos, los mecanismos son muy diferentes a los que actúan en metálicos y cerámicos, de modo que no se habla de corrosión sino de **degradación**. Incluso entre ellos, el comportamiento llega a ser verdaderamente diverso. Por ejemplo, un termoplástico en contacto con un agente químico puede disolverse en él, pero también puede absorberlo e hincharse. Otra fuente de degradación proviene de las radiaciones electromagnéticas (especialmente de las ultravioletas, pero también de las infrarrojas), que alteran su estructura molecular y, por tanto, trastornan sus propiedades.

En este capítulo, analizaremos el deterioro de cada uno de estos tipos de materiales, prestando especial atención a la resistencia frente al ataque y agresión de diversos ambientes, así como a las «recetas» para mejorar esta resistencia e impedir, o al menos mitigar, la degradación. Pero también abordaremos otras propiedades de índole química que se traducen en nuevas funcionalidades de los materiales, como son la *actividad catalítica* y la *biocompatibilidad*.

23.2. Corrosión de materiales metálicos

La **corrosión metálica** puede definirse como el deterioro indeseable de un metal o aleación metálica por reacción con el medio que lo rodea. En la mayoría de las situaciones, esta reacción es de naturaleza electroquímica y, generalmente, empieza en las superficies. Aunque los fenómenos de corrosión pueden tener un aprovechamiento tecnológico, como lo demuestra la tecnología de pilas secas, en general, constituyen un problema de una envergadura económica muy a tener en cuenta (véase la Adenda de este capítulo para profundizar en este aspecto). Resulta, además, que el material metálico más empleado en nuestra tecnología —el acero— es precisamente uno de los más vulnerables al daño por corrosión.

Como hemos señalado, la mayoría de los fenómenos de corrosión metálica, en especial los que tienen lugar a temperatura ambiente o moderada, son de naturaleza electroquímica, es decir, su desarrollo implica la transferencia de cargas eléctricas. Cuando estos fenómenos tienen lugar por intervención de disoluciones acuosas, se habla de **corrosión húmeda** o **acuosa**; cuando solo intervienen atmósferas gaseosas, se habla de **corrosión seca** u **oxidación**. Ambos procesos requieren tanto movimiento iónico como electrónico en electrolitos líquidos o sólidos (óxidos), respectivamente. En cualquiera de los dos casos, la naturaleza de los fenómenos involucrados es electroquímica, por eso está justificado que comencemos este estudio recordando los conceptos electroquímicos más relevantes.

23.2.1. Aspectos elementales de electroquímica

La **Electroquímica** es una rama de la Química que estudia las reacciones químicas que involucran procesos de transferencia de electrones entre dos componentes del sistema, a menudo, un medio iónicamente conductor (**electrolito**) y un material conductor o semiconductor (**electrodo**). Los procesos intervinientes son conocidos, habitualmente, como procesos de **oxidación** y de **reducción**.

Oxidación y reducción

Los átomos pueden captar o ceder electrones. Se dice que un átomo se *oxida* o sufre **oxidación** cuando *pierde* electrones. Por el contrario, se dice que el átomo se *reduce* o que sufre **reducción** cuando *capta* electrones. Ahora bien, como los electrones no pueden crearse de la nada, si un átomo capta electrones, es porque otro los pierde, por tanto, siempre que hay una oxidación se produce simultáneamente una reducción. Se ha de hablar, pues, de *reacciones de oxidación-reducción* (o *de reducción-oxidación*), que, abreviadamente, reciben el nombre de **reacciones redox**. Nótese que en ellas siempre hay una transferencia de electrones desde la sustancia que se oxida a la que se reduce.

Así, por ejemplo, un metal M con valencia n (esto es, con n electrones de valencia), cuando se oxida, lo hará siguiendo la reacción:

$$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^- \quad \text{(oxidación)} \qquad (23.1)$$

Por el contrario, la reacción de reducción de los cationes de ese mismo metal sería justamente la contraria:

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0 \quad \text{(reducción)} \qquad (23.2)$$

© Ediciones Paraninfo

La reacción redox *global* consiste en la suma de dos semirreacciones, una de oxidación y otra de reducción. No obstante, las dos semirreacciones no tienen por qué producirse con el mismo metal y, a menudo, implican metales distintos. Digamos, además, que se denomina **cátodo** a la zona donde tiene lugar la reducción y **ánodo** al lugar en el que ocurre la *oxidación*.

Los procesos redox no son exclusivos de los átomos metálicos, sino que también pueden experimentarlos otros átomos, iones y moléculas. Por ejemplo, las siguientes reacciones son también de reducción y no involucran átomos metálicos:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (23.3)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (23.4)$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (23.5)$$

Pilas electroquímicas

Generalmente, la corrosión metálica implica la existencia de dos electrodos metálicos diferentes, expuestos a un electrolito iónico en disolución acuosa, y conectados por un conductor de electrones. Cuando así ocurre, en el proceso se pierde masa en uno de los electrodos, lo que revela que la corrosión ha tenido lugar.

Gran parte de la corrosión acuosa puede entenderse estudiando qué sucede cuando los metales se colocan en contacto con disoluciones (electrolitos) que contienen iones del mismo metal o de diversos tipos, por ejemplo, iones de hidrógeno[1]. Dado que en los sistemas electroquímicos circulan corrientes eléctricas, deben considerarse simultáneamente las reacciones en los dos electrodos, en el ánodo y en el cátodo.

Veamos un ejemplo. Cuando se sumerge una pieza de cinc en una disolución acuosa de sulfato de cobre ($CuSO_4$), se comprueba fácilmente que la disolución va perdiendo progresivamente su color azul intenso, debido a los iones Cu^{2+} (el $CuSO_4$ se disuelve en agua y da lugar a los iones Cu^{2+} y SO_4^{2-}), al tiempo que, en la pieza se va depositando cobre metálico, haciendo que su color cambie de grisáceo a cobrizo (Figura 23.1).

Podemos decir que ha tenido lugar, espontáneamente, la siguiente reacción redox:

$$Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s) \qquad (23.6)$$

(Las letras entre paréntesis aluden al estado: *s*, sólido; *aq*, acuoso, y *g*, gaseoso).

Esta reacción es consecuencia del fuerte carácter metálico (fuerte tendencia a la oxidación) del cinc, que le otorga una gran tendencia a pasar a la disolución en forma de iones Zn^{2+}.

[1] Ténga en cuenta que cualquier electrolito no es válido para formar una pila electroquímica ya que también dependerá de los electrodos empleados.

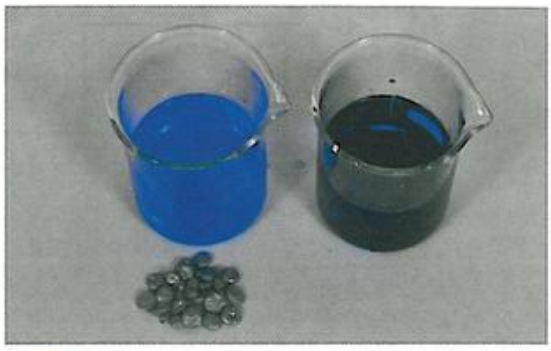


Figura 23.1. Cuando se sumerge una pieza de cinc en una disolución de $CuSO_4$ (de color azul intenso), tiene lugar una reacción redox. Transcurrido cierto tiempo, la disolución ha cambiado de color y la pieza sumergida se ha disuelto parcialmente y ha adquirido un color cobrizo.

Cada ion que abandona la pieza deja en ella dos electrones disponibles, que son captados inmediatamente por un ion Cu^{2+} de la disolución, que de esta forma se transforma en Cu^0 metálico y queda recubriendo la pieza. Los iones SO_4^{2-} son meros espectadores y no sufren cambio alguno. Resulta, además, que la reacción global redox representada en la Expresión (23.6) tiene una variación de energía libre negativa, por lo que es espontánea (esto quiere decir además que, con el montaje adecuado, dicha energía puede ser aprovechada para realizar trabajo útil).

Consideremos ahora un montaje (Figura 23.2) en el que se separan físicamente los dos procesos de oxidación y de reducción que están involucrados en la reacción de la Expresión (23.6). En un compartimento se coloca un electrodo de Zn (el ánodo) sumergido en una disolución de iones Zn^{2+}, de modo que tenga lugar la semirreacción:

$$Zn^0(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \quad \text{(oxidación)} \qquad (23.7a)$$

y, en el otro, se sumerge un electrodo de Cu (el cátodo) en una disolución de iones Cu^{2+}, de manera que la reacción que tiene lugar es:

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu^0(s) \quad \text{(reducción)} \qquad (23.7b)$$

Los dos compartimentos (*celdas* o *células*) están separados mediante un tabique poroso, o conectados mediante un puente salino, que impide que las dos disoluciones se mezclen, pero que sí permite que intercambien iones. Si este intercambio estuviera impedido, en las proximidades del electrodo negativo (Zn), se iría acumulando carga positiva, debida a los iones Zn^{2+} formados, mientras que, en las proximidades del electrodo positivo (Cu), se produciría un exceso de carga negativa, por el paulatino empobrecimiento de iones Cu^{2+}. Como resultado de ello, el flujo de corriente cesaría y diríamos que la pila se ha agotado. Gracias al puente o al tabique poroso, los iones SO_4^{2-} y Zn^{2+} pueden viajar de una celda a otra, pasar desde las proximidades del Cu a las

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

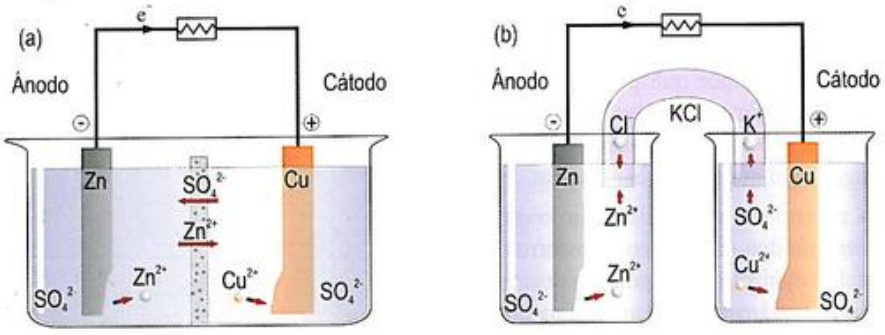


Figura 23.2. Esquema de una pila electroquímica de Zn/Cu en disoluciones de Zn SO_4/$CuSO_4$ (a) con tabique poroso, y (b) con puente salino. En el convenio habitual, esta pila se designa por Zn / Zn^{2+}(*aq*) || Cu^{2+}(*aq*)/Cu, con el electrodo negativo (ánodo) colocado siempre a la izquierda.

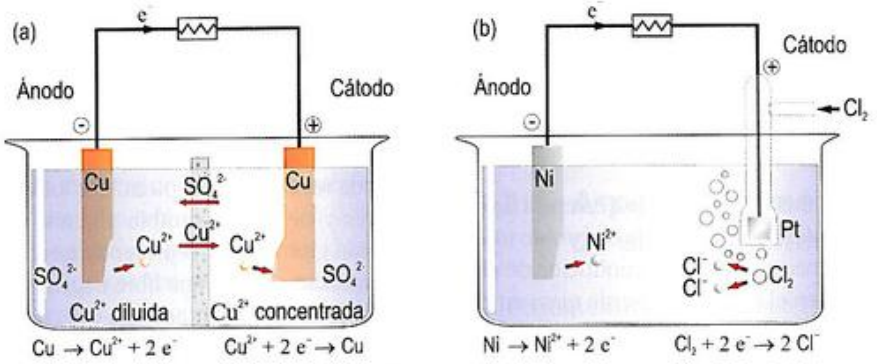


Figura 23.3. Esquema de (a) una pila de concentración con dos electrodos de cobre y (b) una pila con electrodo gaseoso (Cl_2). El electrodo gaseoso está constituido por un tubo de vidrio, por donde se inyecta Cl_2, y que está atravesado por un hilo metálico terminado en una placa de Pt, que es donde tiene lugar el proceso redox, y en el que el Pt no interviene (electrodo inerte).

del Zn, o viceversa, restableciendo así la neutralidad eléctrica y permitiendo que el flujo de corriente perdure mientras queden iones en la disolución catódica o hasta que el ánodo se consuma. El conjunto de las dos celdas con el puente o tabique poroso se denomina **pila electroquímica** o **pila de Daniell** en honor a su inventor.

La clave del funcionamiento de este dispositivo es que obliga a que los electrones liberados durante la oxidación, antes de que sean capturados por el proceso de reducción, pasen a través de un hilo conductor u otro circuito eléctrico que conecte ánodo y cátodo. En términos eléctricos diremos que entre los dos electrodos que constituyen la pila existe una *diferencia de potencial*, una *fuerza electromotriz* (f.e.m.), que es la responsable de que circule corriente cuando el circuito se encuentra cerrado. Genéricamente, esta diferencia de potencial se designará como $\mathcal{E}_{pila}$. (Podemos medir esta diferencia de potencial conectando un voltímetro a los dos electrodos de la pila). En términos energéticos, la variación de energía libre que se produce cuando la reacción redox se lleva a cabo puede ahora aprovecharse para realizar trabajo en un circuito externo.

La pila electroquímica descrita en la Figura 23.2 no es la única posible. Para empezar, los electrodos no tienen por qué ser diferentes; pueden ser del mismo metal, siempre y cuando la concentración del electrolito sea diferente en cada semicelda, en cuyo caso, se denomina **pila de concentración** (Figura 23.3a). Además, los electrodos no tienen que ser metálicos, sino que pueden ser gaseosos (cloro, flúor, oxígeno, hidrógeno, etc.). Sea, por ejemplo, la pila formada por un electrodo de níquel y otro de cloro (Figura 23.3b). El electrodo de níquel, que es el que se oxida, actúa como polo negativo, mientras que el de cloro (electrodo gaseoso) actúa como polo positivo, con lo que se reduce el gas Cl_2 a iones Cl^- (con el exceso de Cl_2 burbujeando hacia la superficie)[2]. Aquí no se necesita separación de disoluciones[3] puesto que

[2] En el electrodo de cloro se emplea una placa de platino platinado (con una electrodeposición de platino de alta pureza) que permite que no se produzca reacción con el electrolito y que el cloro se adsorba y pueda tener lugar la reacción redox.

[3] Venimos hablando de disoluciones separadas por tabiques porosos o puentes salinos, pero ¿qué diferencias hay entre ambos? Son varias: el tabique poroso da lugar a un *potencial de unión líquida*, debido a que la velocidad de migración de los iones en uno y en otro sentido no tiene por qué ser la misma y que, aunque del orden de los milivoltios, dicho potencial debiera ser tenido en cuenta al medir el potencial de la pila. Este efecto queda eliminado en un puente salino, por el gran exceso de iones, que portan con facilidad la corriente entre las celdas. Por otra parte, el tabique tiene un área de contacto mayor para el transvase de iones, lo que aumenta el flujo de electrones a través del circuito exterior.

los iones Cl^- no pueden tomar electrones del electrodo de Ni. Esta pila se representa como $Ni/Ni^{2+}(aq)$, $Cl_2(Pt)/Cl^-(aq)$ (lo mismo ocurre siempre que en la reacción redox solo intervenga una pareja de iones con carga de signo opuesto).

No son estas las únicas posibilidades, por ejemplo, una diferencia de temperatura entre dos electrodos iguales también puede activar un proceso redox y constituir una pila.

Electrodos estándares

La *diferencia de potencial* o *fuerza electromotriz* de una pila, $\mathcal{E}_{pila}$, no solo depende de los materiales de los electrodos, también depende de las concentraciones de las disoluciones en las que están sumergidos. Cuando la temperatura es de 25 °C (298 K), la presión de 1 atm y las concentraciones de los electrolitos son iguales a la unidad (1 molar), entonces, la diferencia de potencial se denomina *estándar* y se designa por $\mathcal{E}^{o}_{pila}$.

Del mismo modo que la reacción global de una pila puede descomponerse en dos procesos parciales, también la fuerza electromotriz de la pila puede considerarse resultado de la suma algebraica de dos potenciales parciales, llamados *potenciales de electrodo*. Pero ¿cómo puede medirse el potencial de un electrodo aislado? Obviamente, no puede hacerse porque siempre se ha de disponer de dos electrodos. Esto quiere decir que no puede medirse el potencial absoluto de un electrodo, solo su potencial respecto a otro que tomaremos como referencia. Por convenio, se ha establecido como electrodo de referencia el llamado *electrodo estándar de hidrógeno*, que tiene asignado, arbitrariamente, un potencial nulo[4]. Dicho electrodo consiste en una lámina de platino en contacto con hidrógeno gaseoso a 1 atm de presión, a 25 °C de temperatura, y sumergida en una disolución de 1 molar de iones H^+ (Figura 23.4a). Y ¿cómo llevar a cabo la medida? Note cómo en la Figura 23.4a aparece un voltímetro entre ambos electrodos; dada su alta resistencia eléctrica, la corriente eléctrica que circulará entre ánodo y cátodo será extremadamente pequeña. De este modo, la diferencia de potencial medida (el potencial del electrodo respecto al de referencia) se hace prácticamente en condiciones de *circuito abierto*, esto es, en condiciones de *cuasiequilibrio*. No obstante, no debe pasar inadvertido, como explicaremos más adelante, que en las situaciones en *circuito cerrado*, dichos valores sufren variaciones. Para la pila descrita en el apartado anterior, de Zn/Cu, la diferencia de potencial estándar en circuito abierto, resultado de la suma de los valores medidos en ambas semipilas, es de 1.1 V.

[4] El precio y las dificultades prácticas de este electrodo de referencia (principalmente facilidad de contaminación) han dado lugar al desarrollo y al empleo de otros electrodos de referencia, entre los que se encuentran el de calomelanos (en el que la reacción tiene lugar entre mercurio y cloruro de mercurio), el de cobre/sulfato de cobre, o el de plata/cloruro de plata. Su empleo es similar al de hidrógeno, sin más que tener en cuenta que estos electrodos presentan un potencial respecto al de hidrógeno que habrá que considerar a la hora de referenciar resultados respecto a este último.

Al realizar las medidas, si el electrodo de hidrógeno actúa como polo negativo, la reacción que tendrá lugar en dicho electrodo de referencia será:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad \text{(oxidación)} \qquad (23.8)$$

En cambio, si dicho electrodo actúa como polo positivo, la reacción que tendrá lugar será la contraria:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad \text{(reducción)} \qquad (23.9)$$

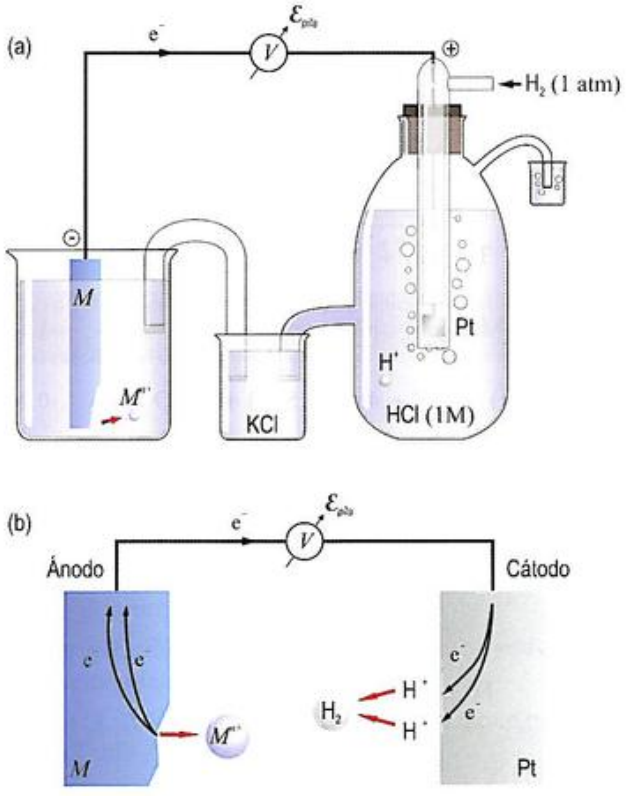


Figura 23.4. (a) Dispositivo equipado con un electrodo estándar de hidrógeno para determinar el potencial estándar de un metal *M*. (b) Ilustración del proceso de reducción que tiene lugar en el electrodo de referencia cuando este actúa como polo positivo, así como del de oxidación en el ánodo metálico. El Pt no interviene en el proceso, es tan noble (tan poco reactivo) que solo sirve de medio de transporte de los electrones.

La medida de la diferencia de potencial, proporcionada por esta pila con electrodo estándar, da el potencial estándar de oxidación o reducción del metal que se esté ensayando. Realizando esta medida para los distintos metales, puede confeccionarse una lista de potenciales estándares (Tabla 23.1). En la convención adoptada aquí, lo que se tabulan son los *potenciales de reducción*, lo que quiere decir que los valores positivos indican que la reacción transcurre hacia la derecha, y los negativos, que transcurre hacia la izquierda. (Por ejemplo, en

© Ediciones Paraninfo

Tabla 23.1. Potenciales estándares de reducción de algunos metales, iones metálicos y el agua, relativos al electrodo estándar de hidrógeno. La tendencia a la oxidación crece hacia arriba en la primera columna, mientras que la tendencia a la reducción crece hacia abajo en la segunda columna. Cuanto menor es la tendencia a la corrosión más noble se considera el metal en cuestión. Los valores de $\mathcal{E}^{o}$(V) están dados en condiciones de reversibilidad (en circuito abierto).

Semirreacción	$\mathcal{E}^{o}$(V)	Semirreacción	$\mathcal{E}^{o}$(V)
$Li^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Li(s)$	-3.05	$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Ca^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.76	$Ge^{4+}(aq) + 4e^{-} \rightleftharpoons Ge(s)$	+0.12
$Na^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71	$C(s) + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons CH_4(g)$	+0.13
$Mg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.38	$Sn^{4+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$	+0.15
$H_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H^{-}$	-2.25	$Cu^{2+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}(aq)$	+0.16
$Al^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons Al(s)$	-1.68	$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$Ti^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons Ti(s)$	-1.21	$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^{-} \rightleftharpoons 4OH^{-}(aq)$	+0.40
$Mn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Mn(s)$	-1.18	$Cu^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.52
$SiO_2(s) + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons Si(s) + 2H_2O$	-0.91	$O_2(g) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.70
$2H_2O(l) + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^{-}(aq)$	-0.83	$Fe^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$Zn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76	$Ag^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Cr^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74	$Hg^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Hg(l)$	+0.85
$Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.44	$O_2(g) + 4H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
$Cr^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Cr^{2+}(aq)$	-0.42	$Cl_2(g) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2Cl^{-}(aq)$	+1.36
$Cd^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.40	$Au^{3+}(aq) + 3e^{-} \rightleftharpoons Au(s)$	+1.52
$Co^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Co(s)$	-0.28	$Au^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Au(s)$	+1.68
$Ni^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.25	$Pb^{4+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)$	+1.69
$Sn^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.13	$H_2O_2(aq) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.76
$O_2(g) + H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons HO_2(aq)$	-0.13	$Au^{+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Au(s)$	+1.83
$Pb^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.13	$Co^{3+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}(aq)$	+1.92
$2H^{+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00	$Ag^{2+}(aq) + e^{-} \rightleftharpoons Ag^{+}(aq)$	+1.98

el caso del Cu, el potencial es positivo, pues se reduce, y el del Zn es negativo, pues se oxida). Otros autores (especialmente norteamericanos) prefieren tabular los potenciales de oxidación que son iguales en magnitud, pero de signo opuesto.

Con ayuda de los datos contenidos en la Tabla 23.1, puede calcularse la diferencia de potencial de cualquier pila formada por cualquier pareja de estos electrodos, y predecir su polaridad en condiciones estándares (esto es, con disoluciones de concentración 1 M, a 1 atm y 25 °C). Por ejemplo, $\mathcal{E}^{o}_{Cu} - \mathcal{E}^{o}_{Zn} = +0.34\ V - (-0.76\ V) = 1.1\ V$, valor que se había asignado anteriormente a la pila Zn/Cu.

Según lo dicho, parece que pueda existir una conexión entre $\mathcal{E}^{o}_{pila}$ y la variación de energía libre (ΔG^{o}), puesto que ambas son aditivas en las ecuaciones químicas y actúan como fuerzas impulsoras del cambio. Y en efecto así es; un importante resultado de la Termodinámica de los sistemas electroquímicos conecta estas dos magnitudes a través de:

$$\Delta G^{o} = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \mathcal{E}^{o}_{pila} \qquad (23.10)$$

donde ΔG^{o} es la variación de energía libre de la reacción de la pila, n es el número de moles de electrones transferidos y $\mathcal{F}$ es la **constante de Faraday** ($\mathcal{F} = N_A \cdot e = 96\,485$ C/mol) que equivale a la carga (en valor absoluto) de un mol de electrones.

La Expresión (23.10) puede obtenerse del modo siguiente. Dado que el producto $n \cdot \mathcal{F}$ representa la carga total transferida por cada mol de iones, el producto $n \cdot \mathcal{F} \cdot \mathcal{E}^{o}_{pila}$ representa el trabajo realizado (la energía necesaria) para efectuar la transferencia. Por otro lado, la Termodinámica enseña que la cantidad de energía disponible (trabajo) que puede obtenerse de un proceso es igual a $-\Delta G$. De este modo, en el caso de que las condiciones sean estándares, se obtiene la Expresión (23.10).

Note que con la convención de signos adoptada aquí, una diferencia de potencial de la pila positiva implica una variación negativa de la energía libre, lo que quiere decir que la reacción hacia la derecha es espontánea desde el punto de vista termodinámico. Por ejemplo, para la pila Zn/Cu considerada anteriormente, resultó $\mathcal{E}^{o}_{pila} = 1.1$ V, cuyo valor positivo indica que la reacción redox global transcurre espontáneamente. Una conclusión inmediata que se deduce de la Expresión (23.10) es la siguiente: cuando la reacción que tiene lugar en la pila alcance su estado de equilibrio ($\Delta G^{o} = 0$), dejará de proporcionar energía química y ya no habrá transferencia de electrones, por lo que la f.e.m. de la pila se anulará. Se dice entonces que la pila se ha agotado.

Por último, terminemos indicando que el funcionamiento de una pila electroquímica puede invertirse, es decir, en lugar de producirse una reacción donde se genera energía espontáneamente, puede forzarse una reacción con el consumo de energía, como ocurre en **celdas electrolíticas** en los procesos denominados de **electrodeposición** (Figura 23.5). En estos casos, dos electrodos situados en un mismo baño sufren el proceso contrario al esperado (el ánodo presenta carga positiva y el cátodo negativa) porque están forzados por la acción de un potencial aplicado externamente. Se trata de un proceso comúnmente empleado para obtener metales de muy alta pureza (*electrorrefinado*), ya que solo los átomos del ánodo se depositan sobre el cátodo, quedando las impurezas en el fondo del recipiente.

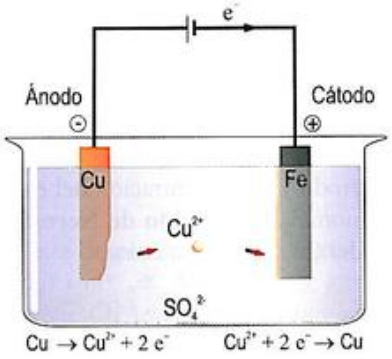


Figura 23.5. Esquema de una celda electrolítica con dos electrodos diferentes, donde una capa de Cu de muy alta pureza se deposita sobre el cátodo de Fe.

Ejercicio resuelto 23.1

Para una pila formada por electrodos de hierro y cobre, calcule:

a) La diferencia de potencial normal.

b) La variación de energía libre molar asociada a la reacción global.

Datos: $\mathcal{F} = 96\,485\ C \cdot mol^{-1}$, y tome los datos que necesite de la Tabla 23.1.

Ejercicio resuelto 23.2

Se construye una pila con electrodos de Ag/Ag^{+} y de Zn/Zn^{2+} unidos mediante un puente salino que contiene una disolución de NH_4Cl. Indique:

a) Las reacciones parciales en los electrodos.

b) La polaridad de los electrodos.

c) Cuál actúa como ánodo y cuál como cátodo.

d) En qué dirección se desplazarán los iones NH_4^{+} y Cl^{-} del puente salino.

e) La reacción global de la pila.

f) La f.e.m. estándar de la pila.

Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

© Ediciones Paraninfo

el caso del Cu, el potencial es positivo, pues se reduce, y el del Zn es negativo, pues se oxida). Otros autores (especialmente norteamericanos) prefieren tabular los potenciales de oxidación que son iguales en magnitud, pero de signo opuesto.

Con ayuda de los datos contenidos en la Tabla 23.1, puede calcularse la diferencia de potencial de cualquier pila formada por cualquier pareja de estos electrodos, y predecir su polaridad en condiciones estándares (esto es, con disoluciones de concentración 1 M, a 1 atm y 25 °C). Por ejemplo, $\mathcal{E}^{o}_{Cu} - \mathcal{E}^{o}_{Zn} = +0.34\ V - (-0.76\ V) = 1.1\ V$, valor que se había asignado anteriormente a la pila Zn/Cu.

Según lo dicho, parece que pueda existir una conexión entre $\mathcal{E}^{o}_{pila}$ y la variación de energía libre (ΔG^{o}), puesto que ambas son aditivas en las ecuaciones químicas y actúan como fuerzas impulsoras del cambio. Y en efecto así es; un importante resultado de la Termodinámica de los sistemas electroquímicos conecta estas dos magnitudes a través de:

$$\Delta G^{o} = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \mathcal{E}^{o}_{pila} \qquad (23.10)$$

donde ΔG^{o} es la variación de energía libre de la reacción de la pila, n es el número de moles de electrones transferidos y $\mathcal{F}$ es la **constante de Faraday** ($\mathcal{F} = N_A \cdot e = 96\,485$ C/mol) que equivale a la carga (en valor absoluto) de un mol de electrones.

La Expresión (23.10) puede obtenerse del modo siguiente. Dado que el producto $n \cdot \mathcal{F}$ representa la carga total transferida por cada mol de iones, el producto $n \cdot \mathcal{F} \cdot \mathcal{E}^{o}_{pila}$ representa el trabajo realizado (la energía necesaria) para efectuar la transferencia. Por otro lado, la Termodinámica enseña que la cantidad de energía disponible (trabajo) que puede obtenerse de un proceso es igual a $-\Delta G$. De este modo, en el caso de que las condiciones sean estándares, se obtiene la Expresión (23.10).

Note que con la convención de signos adoptada aquí, una diferencia de potencial de la pila positiva implica una variación negativa de la energía libre, lo que quiere decir que la reacción hacia la derecha es espontánea desde el punto de vista termodinámico. Por ejemplo, para la pila Zn/Cu considerada anteriormente, resultó $\mathcal{E}^{o}_{pila} = 1.1$ V, cuyo valor positivo indica que la reacción redox global transcurre espontáneamente. Una conclusión inmediata que se deduce de la Expresión (23.10) es la siguiente: cuando la reacción que tiene lugar en la pila alcance su estado de equilibrio ($\Delta G^{o} = 0$), dejará de proporcionar energía química y ya no habrá transferencia de electrones, por lo que la f.e.m. de la pila se anulará. Se dice entonces que la pila se ha agotado.

Por último, terminemos indicando que el funcionamiento de una pila electroquímica puede invertirse, es decir, en lugar de producirse una reacción donde se genera energía espontáneamente, puede forzarse una reacción con el consumo de energía, como ocurre en **celdas electrolíticas** en los procesos denominados de **electrodeposición** (Figura 23.5). En estos casos, dos electrodos situados en un mismo baño sufren el proceso contrario al esperado (el ánodo presenta carga positiva y el cátodo negativa) porque están forzados por la acción de un potencial aplicado externamente. Se trata de un proceso comúnmente empleado para obtener metales de muy alta pureza (*electrorrefinado*), ya que solo los átomos del ánodo se depositan sobre el cátodo, quedando las impurezas en el fondo del recipiente.

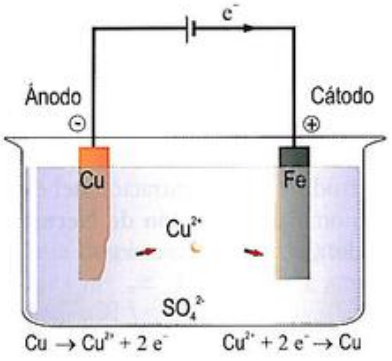


Figura 23.5. Esquema de una celda electrolítica con dos electrodos diferentes, donde una capa de Cu de muy alta pureza se deposita sobre el cátodo de Fe.

Ejercicio resuelto 23.1

Para una pila formada por electrodos de hierro y cobre, calcule:

a) La diferencia de potencial normal.

b) La variación de energía libre molar asociada a la reacción global.

Datos: $\mathcal{F} = 96\,485\ C \cdot mol^{-1}$, y tome los datos que necesite de la Tabla 23.1.

Ejercicio resuelto 23.2

Se construye una pila con electrodos de Ag/Ag^{+} y de Zn/Zn^{2+} unidos mediante un puente salino que contiene una disolución de NH_4Cl. Indique:

a) Las reacciones parciales en los electrodos.

b) La polaridad de los electrodos.

c) Cuál actúa como ánodo y cuál como cátodo.

d) En qué dirección se desplazarán los iones NH_4^{+} y Cl^{-} del puente salino.

e) La reacción global de la pila.

f) La f.e.m. estándar de la pila.

Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

© Ediciones Paraninfo

Electrodos no estándares. Ecuación de Nernst

En las situaciones reales de corrosión, los electrolitos nunca tienen una concentración 1 M, sino que están mucho más diluidos. Cuando la concentración varía, también lo hacen el potencial de los electrodos y la diferencia de potencial de la pila. Para el caso de un electrodo de Cu, por ejemplo, la semirreacción de reducción es $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0(s)$. Si se disminuye la concentración de iones Cu^{2+}, esto es, $[Cu^{2+}]$, la reacción anterior se desplazará hacia la izquierda entorpeciendo la reacción de reducción, por lo que el potencial de la semirreacción disminuirá. Por el contrario, si se aumenta $[Cu^{2+}]$, la reacción se desplazará aún más hacia la derecha y el potencial del electrodo aumentará. La relación entre el potencial del electrodo y la concentración del electrolito viene dada por la denominada **ecuación de Nernst**, que, para la semirreacción del Cu, se expresa como:

$$\mathcal{E}_{Cu} = \mathcal{E}^{o}_{Cu} - \left(\frac{RT}{n\mathcal{F}}\right)\cdot \ln\left(\frac{[Cu^0]}{[Cu^{2+}]}\right) \qquad (23.11)$$

(Vea la Nota 23.1 si está interesado en conocer la expresión general de esta ley). En el caso al que nos estamos refiriendo, como, por convenio, la concentración de los sólidos se considera igual a la unidad, $[Cu^0] = 1$, si además $[Cu^{2+}] = 1$, entonces, $\mathcal{E}_{Cu} = \mathcal{E}^{o}_{Cu}$.

Aunque hemos expresado la ecuación de Nernst aplicada al potencial de un electrodo individual, también puede ser aplicada a la f.e.m. de una pila. Consideremos, nuevamente, la pila de Zn/Cu, cuya reacción global, de acuerdo con la Expresión (23.6), es $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$. Si se aumenta $[Cu^{2+}]$ o se disminuye $[Zn^{2+}]$, la reacción anterior se desplazará hacia la derecha y favorecerá la reacción de la pila, por lo que la diferencia de potencial aumentará. Por el contrario, si se disminuye $[Cu^{2+}]$ o se aumenta $[Zn^{2+}]$, la diferencia de potencial de la pila disminuirá. En este caso, la expresión de la *ley de Nernst* sería la siguiente:

$$\mathcal{E}_{pila} = \mathcal{E}^{o}_{pila} - \left(\frac{RT}{n\mathcal{F}}\right)\cdot \ln\left(\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]}\right) \qquad (23.12)$$

Obviamente, si $[Zn^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1$, entonces, $\mathcal{E}_{pila} = \mathcal{E}^{o}_{pila}$.

Ejercicio resuelto 23.3

Calcule el potencial de reducción para el electrodo Fe^{2+}/Fe^{3+} si la concentración de Fe^{2+} es tres veces mayor que la Fe^{3+}.

Datos: R = 8.31 J/(K·mol) y $\mathcal{F}$ = 96 485 C/mol.

La ley de Faraday

Las semirreacciones electroquímicas y sus semiceldas asociadas operan en condiciones de equilibrio (circuito abierto), no existe flujo neto de corriente eléctrica. Cuando dos de las semiceldas se conectan, entonces, la corriente fluye entre ellas y se comportan como pilas o baterías que pueden alimentar circuitos eléctricos. Este proceso realiza un trabajo útil, que tiene como contrapartida que los electrodos de las celdas, que sufren las reacciones de reducción y de oxidación, se modifican o alteran: el ánodo se deteriora o se corroe, y el cátodo incrementa su masa.

Una vez que se establece un flujo de corriente, la denominada **ley de Faraday** de la electrolisis sirve para efectuar una estimación de la magnitud de la pérdida de metal por corrosión. Esta ley establece que: *por cada 96 485 C de carga, se disuelve en el ánodo un equivalente-gramo de metal* (el número de equivalentes-gramo se calcula dividiendo la masa atómica entre la valencia). Una cantidad idéntica de reacción (por ejemplo, metalización) tiene lugar en el cátodo. La pérdida de masa, Δm, viene dada por:

$$\Delta m = \frac{I\,\Delta t\,\mathrm{M}}{n\mathcal{F}} \qquad (23.13)$$

siendo M la masa molar del metal[1].

El cociente $\Delta m/\Delta t$ puede entenderse como la **velocidad** o **ritmo de corrosión**, que se designará por R_c. De acuerdo con la Expresión (23.13), por tanto, la velocidad de corrosión resulta proporcional a la intensidad de corriente.

Si la corrosión tiene lugar uniformemente sobre una determinada área (uno de los tipos de corrosión que estudiaremos más adelante), la pérdida de masa, g/(mm²·año), se traduce, conocida la densidad del material, en una disminución en el espesor del metal, mm/año. Esas son las unidades habituales para la velocidad de corrosión.

Ejercicio resuelto 23.4

Una disolución acuosa de $ZnSO_4$ se electroliza con una corriente continua y constante de 10 A. Al cabo de 15 min, se depositan en el cátodo 3.0485 g de Zn metálico. Calcule la masa atómica del Zn.

Dato: $\mathcal{F}$ = 96 485 C/mol.

[1] Esta fue una de las pocas ecuaciones que propuso Faraday. No es difícil llegar a ella. Si I es la intensidad de corriente (carga por unidad de tiempo) que circula en la pila, en un intervalo Δt, habrá circulado una carga $Q = I \cdot \Delta t$. El producto $n\mathcal{F}$ representa la carga que ha de circular por la pila estándar hasta consumir un mol de iones presentes (M gramos). Por proporcionalidad, la pérdida de masa Δm que tiene lugar en el tiempo Δt ha de venir dada por el producto $Q \cdot (M/n\mathcal{F})$, de donde sigue la Expresión (23.13).

© Ediciones Paraninfo

Polarización electroquímica

Las reacciones reversibles en los electrodos individuales, como las mostradas en la Tabla 23.1, transcurren a la misma velocidad en los dos sentidos. Los átomos de metal pueden oxidarse y pasar a forma iónica y, contrariamente, los iones pueden perder su carga y pasar a la forma neutra durante la reducción. En ambos casos, a medida que la carga es transferida entre electrodo y electrolito, y viceversa, puede imaginarse que fluye una determinada densidad de corriente electrónica (A/m^2) en ambos sentidos. Designaremos por $\mathcal{J}_{(\rightarrow)}$ y $\mathcal{J}_{(\leftarrow)}$ a las respectivas densidades de corriente en cada uno de los sentidos de la reacción: la primera, de reducción, y la segunda, de oxidación.

Cuando los electrodos forman parte de una pila en situación de equilibrio (es decir, en circuito abierto), el potencial de cada electrodo vendrá dado por su valor estándar, $\mathcal{E}^o$, y, puesto que no fluye ninguna *corriente neta*, entonces, para cada electrodo $\mathcal{J}_{(\rightarrow)} = \mathcal{J}_{(\leftarrow)} = \mathcal{J}_i$, donde $\mathcal{J}_i$ es conocida como **densidad de corriente de intercambio**.

Cuando se conectan los electrodos y circula corriente eléctrica por el circuito externo, el equilibrio se rompe y una de las reacciones se verá favorecida, de modo que las corrientes en cada uno de los electrodos ya no serán iguales ($\mathcal{J}_{(\rightarrow)} \neq \mathcal{J}_{(\leftarrow)}$) y existirá una densidad de corriente neta dada por $\mathcal{J}_{neta} = \mathcal{J}_{(\rightarrow)} - \mathcal{J}_{(\leftarrow)}$, que, en valor absoluto, será la misma para ambos electrodos. Como consecuencia de ello, el potencial de electrodo ya no coincidirá con $\mathcal{E}^o$, sino que tomará otro valor, $\mathcal{E}$, distinto para cada semirreacción, pero dependiente en ambos casos de la densidad de corriente. En estas condiciones, se dice que el electrodo está **polarizado** y la variación que experimenta el potencial (en voltios), que se designará por η, es conocida como **polarización** o **sobrepotencial** ($\eta = \mathcal{E} - \mathcal{E}^o$).

La Figura 23.6 muestra esquemáticamente el efecto de *polarización* sobre el electrodo de hidrógeno de referencia*. Como se aprecia claramente, dicho efecto es distinto cuando el electrodo actúa como *ánodo* (rama de la derecha, donde la polarización es positiva y tiene lugar la reacción de oxidación $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$) y cuando actúa como *cátodo* (rama de la izquierda, donde la polarización es negativa y tiene lugar la reacción de reducción $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$).

El comportamiento descrito no es exclusivo del electrodo de hidrógeno: *la polarización del ánodo es siempre positiva, mientras que la del cátodo es siempre negativa*. Esto es así porque el ánodo se oxida y el cátodo se reduce. Cuando un metal actúa como ánodo se oxida, debido a que la reacción

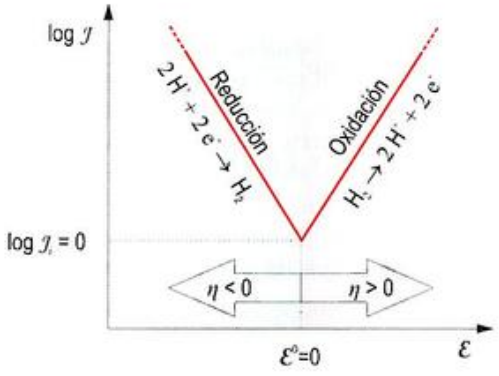


Figura 23.6. Efectos de la polarización en el electrodo de hidrógeno según actúe como ánodo o como cátodo.

de reducción está desplazada hacia la izquierda, esto es, se cumple $M^{n+}(aq) + ne^- \rightleftharpoons M^0(s)$, lo que aumentará la concentración de iones M^{n+} y, con ello, la tendencia a la reducción para conseguir de nuevo el equilibrio. Esto se percibirá externamente como un incremento del potencial de reducción, de modo que $\eta = \mathcal{E} - \mathcal{E}^o > 0$. Justo lo contrario es lo que sucede en el cátodo: la disminución de la tendencia a la reducción (aumento de la tendencia a la oxidación) llevará consigo que $\eta = \mathcal{E} - \mathcal{E}^o < 0$.

La teoría cinética de las reacciones químicas puede explicar estos efectos si se tiene en cuenta que $\mathcal{J}$ es proporcional a la velocidad de corrosión R_c, concretamente, $\mathcal{J} = n\mathcal{F}R_c$. En condiciones de equilibrio (circuito abierto), la velocidad de corrosión de los electrodos será $R_c \propto \exp(-\Delta G^o/RT)$, es decir, $R_c \propto \exp(n\mathcal{F}\mathcal{E}^o/RT)$, y la densidad de corriente de intercambio (que ha de ser proporcional a la velocidad de corrosión) será también $\mathcal{J}_i \propto \exp(n\mathcal{F}\mathcal{E}^o/RT)$.

En condiciones de no equilibrio (circuito cerrado), el *sobrepotencial* η actúa como una fuerza motriz que puede tanto acelerar como frenar la velocidad de las semirreacciones. Disminuir la energía de activación de la reacción anódica, es decir, facilitar la oxidación, supone disminuir el potencial de reducción efectivo, lo que se consigue con un mayor valor del sobrepotencial η (rama de la derecha de la Figura 23.6). De modo similar, la semirreacción del cátodo se ve entorpecida porque su energía efectiva de activación se ve aumentada. Matemáticamente:

Ánodo

$$R_c \propto \exp\left(\frac{n\mathcal{F}\,(\mathcal{E}^o + \eta)}{RT}\right) \quad \text{o}$$

$$\mathcal{J}_{(\leftarrow)} \propto \mathcal{J}_i \exp\left(\frac{+n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right) \qquad (23.14)$$

* Aquí emplearemos una representación **densidad de corriente *vs.* potencial**, no obstante, muchos autores prefieren una representación *potencial vs. densidad de corriente*. El motivo de nuestra elección se debe a que la representación *densidad de corriente vs. potencial* siempre permite una relación funcional analítica, lo que la hace más conveniente para las tareas de modelado teórico.

© Ediciones Paraninfo

Cátodo

$$R_c \propto \exp\left(\frac{n\mathcal{F}(\mathcal{E}^o - \eta)}{RT}\right) \quad \text{o}$$

$$\mathcal{J}_{(\rightarrow)} \propto \mathcal{J}_i \exp\left(\frac{-n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) \qquad (23.15)$$

Comúnmente, estas ecuaciones suelen refundirse en:

$$\log \mathcal{J} = c_1 + c_2\eta \qquad (23.16a)$$

$$\log \mathcal{J} = c_3 + c_4\mathcal{E} \qquad (23.16b)$$

donde $\mathcal{J}$ designa tanto a $\mathcal{J}_{(\rightarrow)}$ como a $\mathcal{J}_{(\leftarrow)}$ y c_1, c_2, c_3 y c_4 son constantes (positivas o negativas). Esta es la razón por la que las curvas representadas en la Figura 23.6 son líneas rectas.

La polarización puede ser debida, principalmente, a tres factores: (1) a la concentración, (2) a la activación y (3) a la resistencia.

La **polarización por concentración**, η_c, ocurre cuando en torno al electrodo existe una capa estacionaria a través de la cual deben difundirse hacia el mismo las sustancias reaccionantes y, desde el electrodo hacia la disolución, los productos de reacción. El retraso de una reacción ocasionado por la falta de provisión de las especies requeridas o por el exceso de las no deseadas es lo que produce la polarización del electrodo. Tenga en cuenta que este tipo de polarización tendrá lugar en el cátodo, que es el electrodo que requiere la llegada se sustancias reaccionantes, pero no en el ánodo; de este modo, η_c resulta siempre negativo. El valor de η_c es nulo hasta alcanzar un valor límite de densidad de corriente, momento en el que la polarización disminuye abruptamente, debido a la falta de las mencionadas sustancias.

La **polarización por activación**, η_a, es el resultado de la excesiva lentitud de una etapa de la reacción en el ánodo o en el cátodo. Por ejemplo, en el caso de la reacción de reducción $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ sobre un cátodo metálico, las etapas involucradas en el proceso son las siguientes: (1) los iones de hidrógeno deben migrar a través del electrolito, (2) en la superficie del metal debe tener lugar la reducción de los iones H^+ para dar lugar a átomos de hidrógeno neutros (H^0), (3) dos átomos de hidrógeno deben combinarse para formar gas hidrógeno molecular, y (4) las burbujas de hidrógeno deben nuclear y ser expulsadas. La etapa más lenta de todas ellas controlará la reacción. Al contrario que en la polarización por concentración, ahora, desde bajos valores de densidad de corriente, comenzará a notarse el efecto de la polarización, que concretamente, como se representó en la Figura 23.6, responde a una línea recta con una pendiente particular para cada semicelda.

El tercer tipo de polarización, la **polarización por resistencia**, η_r, se origina por la formación de películas o precipitados en la superficie metálica que impiden el contacto del metal con el líquido, oponiéndose en cierta medida al paso de corriente. Puede aparecer también cuando el electrolito es poco conductor.

Volviendo al ejemplo del electrodo de referencia de hidrógeno, aunque la reacción de reducción en la interficie electrodo-electrolito $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ pueda ser suficientemente rápida, el cuello de botella lo constituirá, muy probablemente, la dificultad de reposición de los iones H^+ consumidos. Si este es el caso, sobre la interficie del cátodo, se originará una capa de electrolito empobrecida de iones H^+ que enlentecerá la reacción electroquímica, produciéndose polarización por concentración, aunque también polarización por activación, debida a la lentitud de la migración de los iones H^+.

Esto es un ejemplo de que, a menudo, diferentes tipos de polarización pueden ocurrir conjuntamente en un mismo electrodo, siendo la polarización total la suma de las polarizaciones por concentración, activación y resistencia:

$$\eta = \eta_c + \eta_a + \eta_r \qquad (23.17)$$

Generalmente, para velocidades de reacción bajas, la componente más importante es la polarización por activación (alguna etapa del proceso será más dificultosa, de ahí la velocidad de reacción lenta), mientras que, a velocidades elevadas, la polarización por concentración (la falta de algún reactivo) suele controlar la velocidad de reacción.

Finalmente, para terminar de entender el proceso de polarización global en una pila electroquímica, debe considerarse conjuntamente lo que ocurre en el ánodo y en el cátodo. No puede olvidarse que lo que suceda en uno de los electrodos condiciona lo que puede ocurrir en el otro, lo que permite que el potencial y la densidad de corriente se igualen en ambos electrodos mientras tiene lugar la reacción. En la Figura 23.7, se representa esquemáticamente la corrosión del hierro en contacto con agua con cierto contenido de oxígeno disuelto (este tipo de curvas donde se representa conjuntamente lo que ocurre en ambos electrodos suelen denominarse **curvas de Evans**). La oxidación del Fe a Fe^{2+} transcurre simultáneamente junto con la reducción de H_2O a iones OH^-. Esto solo sucede en unas condiciones específicas caracterizadas por el potencial de corrosión, $\mathcal{E}_c$, y la densidad de corriente de corrosión, $\mathcal{J}_c$. Si desea reducirse la velocidad de corrosión, es obvio que debe disminuirse el valor de $\mathcal{J}_c$.

La polarización tiene en la práctica interesantes consecuencias. Cuando dos semipilas se unen para formar una batería, la polarización tiene el efecto indeseable de reducir la diferencia de potencial de salida respecto a la situación de circuito abierto (situación de equilibrio). Por otro lado, la polarización es muy beneficiosa cuando sobreviene la corrosión: sin ella, nuestras estructuras metálicas se descompondrían en los productos de la corrosión mucho más fácilmente.

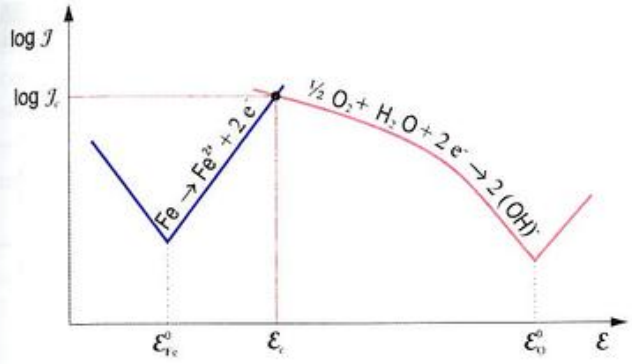


Figura 23.7. Diagrama esquemático de la polarización que representa la corrosión del Fe en agua con oxígeno disuelto. La semirreacción catódica implica la reducción del oxígeno, y la anódica, la mencionada oxidación del hierro. En la curva catódica, actúan simultáneamente la polarización por concentración y por activación, de ahí la forma de la curva.

Pasivación

Algunos metales, bajo determinadas condiciones y la acción de un determinado electrolito, llegan a **pasivarse**, esto es, a hacerse más resistentes a la corrosión (bajo condiciones distintas, pueden disolverse rápidamente en el mismo electrolito). Afortunadamente, desde el punto de vista ingenieril, los metales que presentan esta capacidad son los tecnológicamente preferidos: el hierro, el aluminio, el cromo, el níquel, el titanio y las correspondientes aleaciones.

Fue Faraday, en 1836, quien, estudiando la corrosión del hierro en disoluciones de ácido nítrico, observó que si, a temperatura ambiente, una pieza de hierro se introducía en una disolución concentrada de ácido nítrico, no se apreciaba ninguna reacción. Cuando a dicha disolución se añadía agua, diluyéndola, sucedía lo mismo, independientemente de la concentración de la disolución ácida. La muestra de hierro permanecía en ambos casos inerte, se encontraba *pasivada*. Sin embargo, si se practicaba un arañazo a la pieza de hierro en la disolución diluida, o se agitaba ligeramente la muestra, se iniciaba una violenta reacción que corroía a la pieza al tiempo que se desprendían abundantes gases (de óxido nitroso). La Figura 23.8 ilustra estas experiencias.

Las experiencias anteriores pueden explicarse considerando que la pasivación se debe a la formación de una delgadísima película protectora sobre la superficie del metal, película que parece ser que está formada por productos de corrosión. Esta película tiene un espesor del orden de nanómetros, siendo extremadamente delicada y fácilmente destruible por acción mecánica sobre la superficie del metal o cuando este se agita dentro del medio corrosivo. En el caso del hierro, el ácido nítrico concentrado provoca la aparición de una capa de nitrato de hierro que protege al metal de una mayor corrosión[1]; si se rayase una muestra en estas condiciones, se desprendería una pequeña cantidad de burbujas de gas (óxido nitroso), pero la acción cesaría muy pronto al restituirse rápidamente la capa protectora. Si a continuación se añade agua, diluyéndose la disolución, la capa previamente formada se mantiene, impidiendo que exista reacción, independientemente de la concentración de la disolución ácida.

[1] Cuando la disolución ácida está muy concentrada, la reacción que probablemente tendrá lugar será $10HNO_3 + 4Fe \rightarrow 4Fe(NO_3)_2 + N_2O(\uparrow) + 5H_2O$. Si la concentración es más baja, son varias las reacciones que pueden tener lugar por ejemplo: $10HNO_3 + 3Fe \rightarrow 4Fe(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$, o bien $12HNO_3 + 5Fe \rightarrow 5Fe(NO_3)_2 + N_2(\uparrow) + 6H_2O$, entre otras.

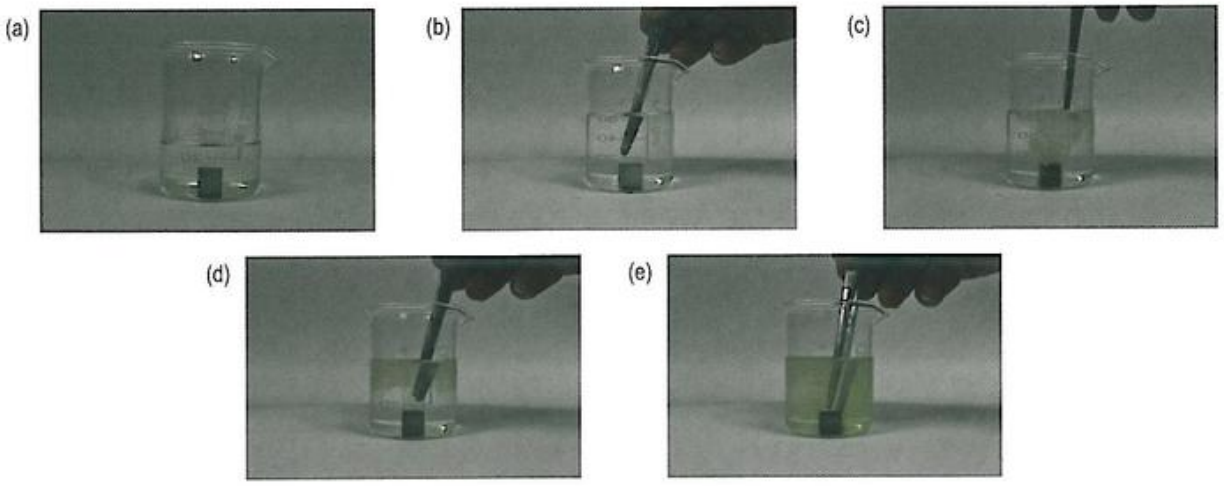


Figura 23.8. Experiencias similares a las realizadas por Faraday y que evidencian el efecto de pasivación. En (a), con ácido nítrico concentrado, una muestra de hierro se pasiva. En (b), al diluir la disolución, la muestra sigue pasivada, corroyéndose a velocidad despreciable. En (c), tras agitar la muestra, se corroe a una velocidad muy elevada, del orden de 10^5 veces mayor. Cuando la reacción se frena en (d), tras arañar y agitar la muestra de nuevo, (e) se reactiva la reacción.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Conviene que reflexionemos sobre cómo tiene lugar la pasivación. Supongamos un metal sin capacidad de pasivación (actuando como ánodo), sumergido en una disolución ácida (actuando como cátodo), que presenta un potencial y una velocidad de corrosión correspondientes al punto *A* de la Figura 23.9a. Si el potencial de reducción de la disolución aumenta, la velocidad de corrosión y la densidad de corriente del metal aumentarán también, obligando al punto *A* a ascender por la recta $M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^-$. Este es el comportamiento habitual de la mayoría de los materiales metálicos, por eso se califica de *normal*.

Por el contrario, el comportamiento de un metal con capacidad de pasivación es bastante más complejo, como demuestra la Figura 23.9b. Este comportamiento puede dividirse en tres regiones: **activa**, **pasiva** y **transpasiva**. Inicialmente, el comportamiento del material es similar al de un metal normal (*región activa*): ligeros incrementos en el potencial causan un rápido aumento de la velocidad de corrosión. Para potenciales más elevados, la velocidad de disolución del metal disminuye (principio de la *región pasiva*) hasta un valor muy pequeño, y se mantiene en este valor, independientemente del potencial, en un amplio intervalo de potenciales (*región pasiva*). Finalmente, a potenciales mucho más altos, la velocidad de corrosión vuelve a aumentar de nuevo con el incremento del potencial (*región transpasiva*).

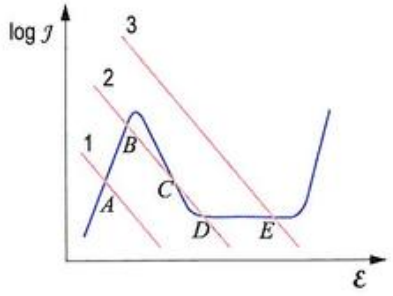
La pasivación resulta, por tanto, un modo eficiente de evitar la corrosión metálica, pero, para enlentecer las reacciones de corrosión, es una práctica común «actuar» sobre el punto de equilibrio de la reacción entre el ánodo y el cátodo ($\mathcal{E}_c$, $\log \mathcal{J}_c$) mediante la adición de inhibidores al electrolito, siempre haciendo que la velocidad de corrosión anódica disminuya. Los inhibidores anódicos, por ejemplo $(CrO_4)^{2-}$ o $(NO_2)^-$, reducen el valor de $\log \mathcal{J}_c$ alternando la curva de polarización del ánodo, como se muestra en la Figura 23.10a. Alternativamente, los inhibidores catódicos más comunes (por ejemplo las sales o los fosfatos de cinc) alteran la curva de polarización catódica (Figura 23.10b). Un típico ejemplo lo constituyen los sistemas de refrigeración de los coches, que se protegen de la corrosión mediante la adición de ingredientes inhibidores (típicamente, silicatos, boratos, molibdatos, nitratos y nitritos) al anticongelante básico de glicol.

Sin embargo, las condiciones del electrolito no siempre evitan la corrosión: las Figuras 23.11a y 23.11b muestran el efecto de la temperatura y de los cloruros, respectivamente, sobre curvas de polarización anódicas. En general, la velocidad de corrosión aumentará (y el potencial disminuirá) al aumentar la temperatura o el contenido de cloruros.

Pero, para frenar la corrosión, también puede actuarse sobre el propio electrodo en lugar de hacerlo sobre el electrolito. En las Figuras 23.12a y 23.12b se muestra el efecto beneficioso sobre la curva anódica de las adiciones de molibdeno y de cromo, respectivamente, en los aceros inoxi-

Ejercicio resuelto 23.5

Mediante ensayos de corrosión se han trazado las curvas de la figura, correspondientes a una pieza de hierro sumergida en tres medios corrosivos diferentes (disoluciones ácidas). El caso 1 corresponde a ácido sulfúrico diluido. El caso 2 corresponde a ácido nítrico diluido. El caso 3 corresponde a ácido nítrico concentrado. Describa las distintas situaciones e indique cuál es la situación en la que el metal sufre mayor corrosión.



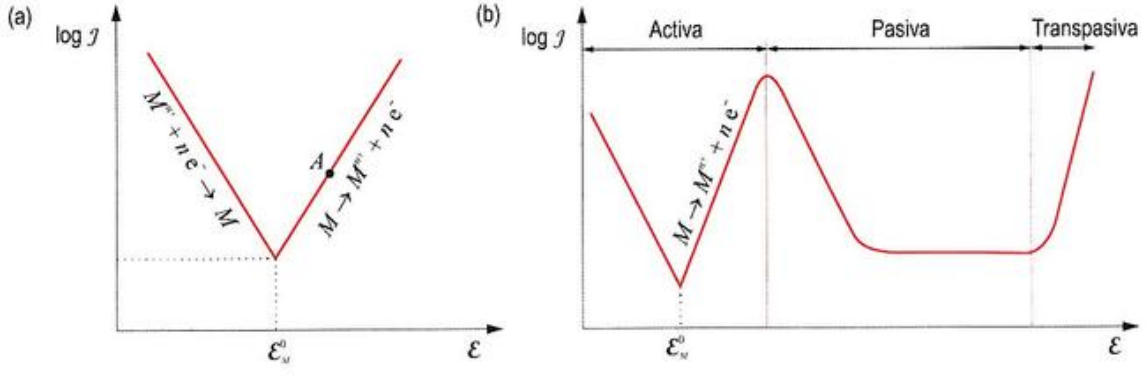


Figura 23.9. Curva de polarización que ilustra los comportamientos de (a) un metal no pasivable (normal) y (b) un metal pasivable, con etapas activa, pasiva y transpasiva. La pasividad se caracteriza por las bajas densidades de corriente (o velocidades de corrosión).

dables. Con la adición de molibdeno, se consigue aumentar el potencial de comienzo de la transpasividad, mientras que con el cromo se obtiene, además, una disminución de la densidad de corriente anódica crítica para el pasivado.

Por último, también se puede actuar sobre el comportamiento de la curva de polarización catódica de manera que se favorezca la pasividad. Ello puede hacerse aleando el metal con otro que tenga una mayor densidad de corriente de intercambio que la del metal a pasivar, por ejemplo el Ti con Pd (Figura 23.13a) en lugar de Ti puro, o alterando el medio corrosivo, aportando oxígeno o aireando la disolución (Figura 23.13b).

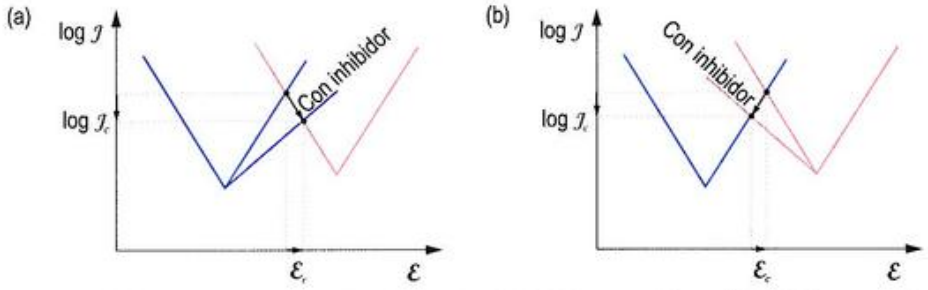


Figura 23.10. Efecto de los inhibidores sobre la curva de polarización: (a) inhibidores anódicos y (b) inhibidores catódicos.

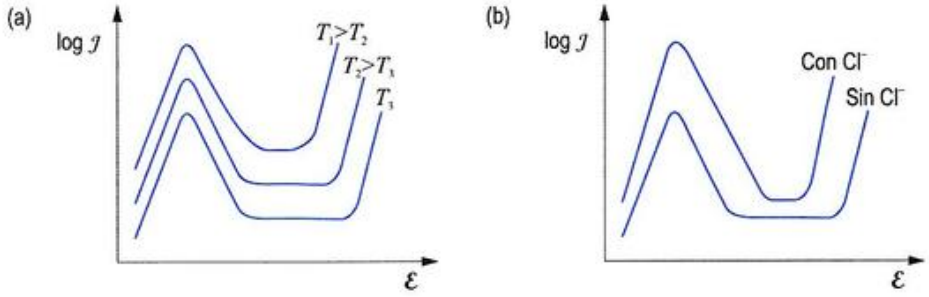


Figura 23.11. (a) Efecto de la temperatura y (b) de la presencia de iones Cl^- sobre una curva de polarización anódica.

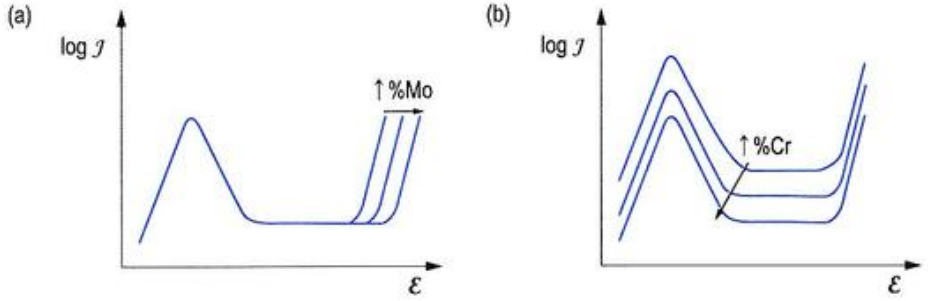


Figura 23.12. Efecto del incremento del contenido de (a) Mo y (b) Cr sobre una curva de polarización anódica en aceros inoxidables.

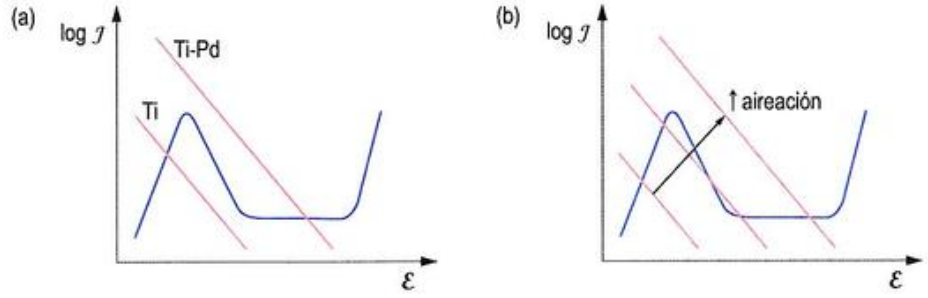


Figura 23.13. Efecto del aumento (a) de la variación de la composición del cátodo o (b) de la aireación de la disolución sobre las curvas de polarización catódicas.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

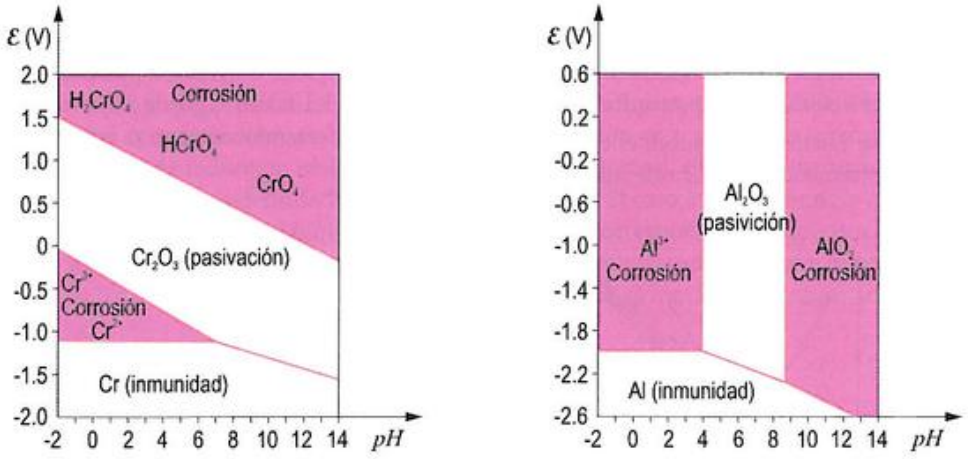


Figura 23.14. *Diagramas de Pourbaix* de (a) cromo y de (b) aluminio, que muestran el comportamiento corrosivo en función del potencial para diferentes valores de *pH* del medio.

La mencionada alteración del medio corrosivo es algo que puede recogerse en los denominados *diagramas de Pourbaix* (Figura 23.14) o *diagramas* $\mathcal{E}^{o}$*-pH*, en los que se indica la estabilidad de iones predominantes junto a las regiones de *inmunidad*, *corrosión* y *pasivación* de un sistema electroquímico acuoso en función del *pH* del medio.

23.2.2. Formas de la corrosión

Todos los fenómenos de corrosión requieren ánodos y cátodos metálicos en contacto con un medio electrolítico (sólido o líquido) y, a su vez, en contacto mutuo o conectados por un conductor de electrones (metálico), por el que una corriente interna fluye para cerrar el circuito. Como veremos, estos requerimientos pueden implementarse físicamente de muy diversas formas, así que, a menudo, no es fácil reconocer todos los «disfraces» bajo los que se oculta la corrosión. Esta singular característica es responsable de un buen número de daños en los materiales. Es instructivo, por tanto, conocer y analizar algunos de los tipos de corrosión más comunes.

Corrosión húmeda

Comenzaremos el estudio con la *corrosión húmeda*, en presencia de un electrolito líquido, como una aplicación inmediata de las pilas electroquímicas estudiadas en los apartados anteriores, pero sin olvidar el análisis de la forma que realmente adoptan en la práctica. En este sentido, distinguiremos entre la corrosión que afecta de forma uniforme a todo el material y las diversas formas bajo las que afecta a áreas localizadas del mismo. En un apartado posterior estudiaremos la *corrosión seca* (oxidación), en ausencia de electrolito líquido, pero en presencia de electrolito sólido.

Corrosión uniforme de un metal aislado

Probablemente, el tipo de corrosión que más comúnmente se produce es la *corrosión atmosférica uniforme de un metal*. El ataque, causado por la acción combinada del oxígeno y del agua, se extiende homogéneamente sobre toda la superficie metálica con una penetración media similar en todos los puntos (Figura 23.15). Aunque hablemos de corrosión atmosférica, la situación es equivalente a la situación anteriormente presentada de un metal sumergido en un electrolito (que ahora resulta ser la humedad ambiental), por lo que la reacción redox que controla el proceso resulta de la suma de las semirreacciones de las Expresiones (23.1) y (23.5):

$$4M^{0} + nO_{2} + 2nH_{2}O \rightarrow 4M^{n+} + 4nOH^{-} \qquad (23.18)$$

Posteriormente, el catión metálico puede reaccionar con el grupo OH^{-} para dar lugar a un hidróxido metálico (o reaccionar con el oxígeno disuelto en la propia agua para formar óxidos).

Figura 23.15. Pieza de acero que ha sufrido un proceso de corrosión uniforme en toda su superficie.

La severidad de este tipo de corrosión aumenta cuando están presentes sales, sulfuros y otros contaminantes atmosféricos, además de una elevada temperatura y humedad.

Los ambientes marinos contienen Cl^-, perjudicial para muchos sistemas metálicos. Las sales de este elemento pueden reaccionar con aceros inoxidables y aleaciones de aluminio. La reacción de la sal y del agua libera suficiente cloro sobre las superficies de metal como para provocar en los aluminios un ataque uniforme. En los sistemas rurales, caracterizados por bajos niveles de contaminantes, es donde la corrosión atmosférica ocasiona menos problemas.

Dado que algunos ambientes industriales suelen contener compuestos sulfurosos, nitrosos, amoniacales y otros agentes ácidos, junto a gran cantidad de partículas transportadas por el aire, en ellos, se intensifica notablemente la corrosión.

Aun cuando la corrosión uniforme sea la forma de corrosión más extendida, resulta la menos dañina pues permite estimar con garantías la vida útil de los materiales que se corroerán. Por tanto, será posible prevenir su fallo. La velocidad de corrosión puede estimarse mediante la denominada **velocidad de penetración de la corrosión**, *VPC*, expresada en mm/año, que puede calcularse fácilmente como:

$$VPC = \frac{K \cdot \Delta M}{\delta \cdot A \cdot t} \qquad (23.19)$$

donde K es una constante de valor 87.6, si la pérdida de masa, ΔM, se expresa en mg, la densidad del material, δ, se expresa en g/cm^3, el área, A, en cm^2, y el tiempo, t, en horas. Un valor máximo admisible considerado en muchas aplicaciones es de 0.5 mm/año, si bien este valor dependerá del material y, principalmente, de su coste.

Pero la velocidad de corrosión también puede calcularse con la ayuda de, por ejemplo, la Expresión (23.13), que resulta perfectamente aplicable a la corrosión uniforme.

Corrosión galvánica (dos metales)

La denominada *corrosión galvánica* involucra dos metales distintos, por tanto, con potenciales de corrosión también distintos, y puede ser estudiada por medio de las pilas electroquímicas del apartado anterior, que la describen perfectamente.

No obstante, existen algunas particularidades. Un caso especialmente dañino de la corrosión galvánica sucede cuando las áreas de electrodos son diferentes, una posibilidad que no fue considerada en nuestro estudio de las pilas electroquímicas. En el circuito eléctrico asociado a un sistema de corrosión, es necesario que la corriente total fluya a través de las porciones anódicas y catódicas. Si esto sucede, las densidades de corrientes (intensidad/área) y las velocidades de corrosión (proporcionales a las anteriores) variarán en función del área disponible. Ánodos pequeños en contacto con cátodos grandes se corroerán más severamente que ánodos grandes en contacto con cátodos pequeños, dado que, para mantener una determinada densidad de corriente, la intensidad que ha de circular por el pequeño ánodo será muy elevada en el primero de los casos. Se deduce de aquí que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional al tamaño del ánodo. Por ejemplo, los pequeños remaches de acero que son utilizados para unir planchas de cobre se corroerán rápidamente en un ambiente salino (tenga en cuenta que el potencial de reducción del Cu es mayor que el del Fe, por lo que el primero actuará como cátodo y el Fe, como ánodo). En cambio, los remaches de cobre que unen láminas de acero no sufrirán corrosión, y las propias láminas la sufrirán en muy poca medida, porque la intensidad de corriente en el ánodo de hierro se ve reducida significativamente. Estos efectos se ilustran en la Figura 23.16.

Es posible sacar provecho de esta corrosión preferencial (o selectiva) de ánodos pequeños en contacto con cátodos grandes; de hecho, en ello se basa un método de protección habitual del acero. La idea consiste en hacer que el acero presente un comportamiento catódico, para lo cual se hace necesario ponerlo en contacto con otro metal que, frente al acero, presente un comportamiento anódico. Tuberías de acero enterradas y cascos de barcos, también de acero, pasan a tener carácter catódico conectando eléctricamente estas estructuras a bloques pequeños de Zn o de Mg, que se corroen preferentemente, por lo que constituyen **ánodos de sacrificio** que protegen eficazmente el acero (Figura 23.17).

Otro modo de proteger estructuras con tendencia a corroerse es imponerles un potencial que obligue a los electrones a circular en sentido contrario al que provoca su corrosión, lo que convierte en catódico el comportamiento, inicialmente anódico, del metal a proteger. Las tuberías enterradas son comúnmente protegidas imponiéndoles voltajes que las convierten en cátodos (lo mismo se hace con la carrocería de los coches).

Dado que, en los barcos, los ánodos de sacrificio son colocados por debajo de la línea de flotación, esta es una oportunidad para presentar la Tabla 23.2 (la serie galvánica en el agua marina). Como la serie de f.e.m. de la Tabla 23.1, esta nueva tabla ordena los metales con respecto a sus tendencias anódicas o catódicas, pero a diferencia del caso anterior, el electrolito es el agua de mar en vez de las disoluciones 1 M del laboratorio. Resulta, por tanto, de mayor interés práctico para el estudio de la corrosión en dicho medio marino. La tabla recoge el comportamiento a la corrosión de las aleaciones más importantes para las aplicaciones marítimas y navales. Esta tabla contiene alguna particularidad; por ejemplo, el Zn y el Al han intercambiado sus posiciones respecto a la Tabla 23.1. Debido a que la tendencia de los metales a corroerse en ambientes salinos se ve fuertemente afectada por el entorno, la serie galvánica específica de cada entorno es usualmente más apropiada en el diseño ingenieril que la serie de f.e.m.

© Ediciones Paraninfo

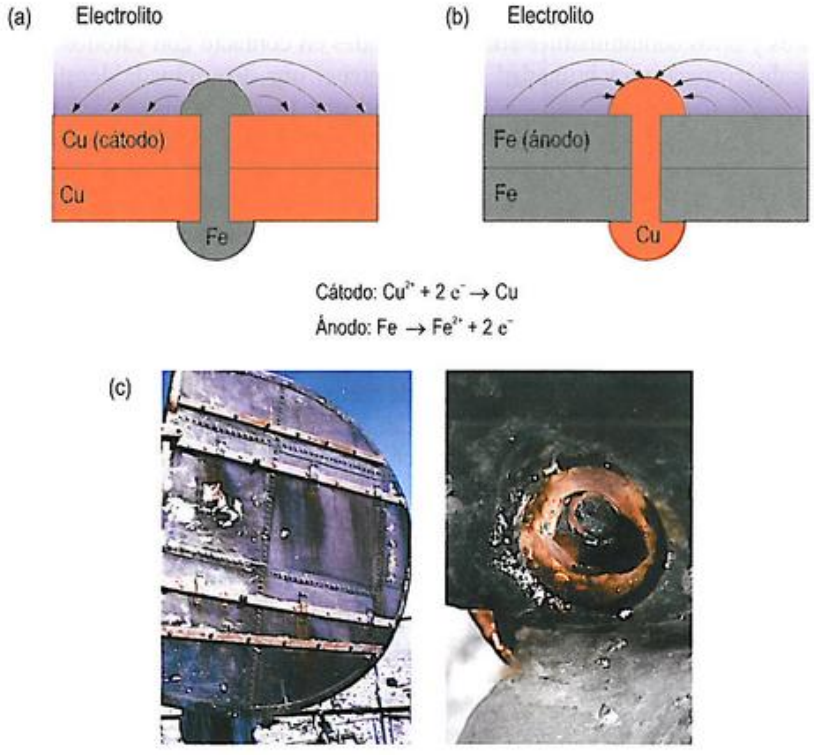


Figura 23.16. Efecto del área de los electrodos sobre la corrosión. (a) Remaches de hierro (ánodo) uniendo chapas de cobre (cátodo). (b) Situación inversa. Los remaches de hierro se corroerán más rápidamente que los de cobre porque el área del electrodo de hierro es muy pequeña respecto al área del electrodo de cobre. Las flechas representan las corrientes iónicas a través del electrolito en el que están inmersos. (c) Situación real en la que ha tenido lugar corrosión galvánica, descrita en (a).

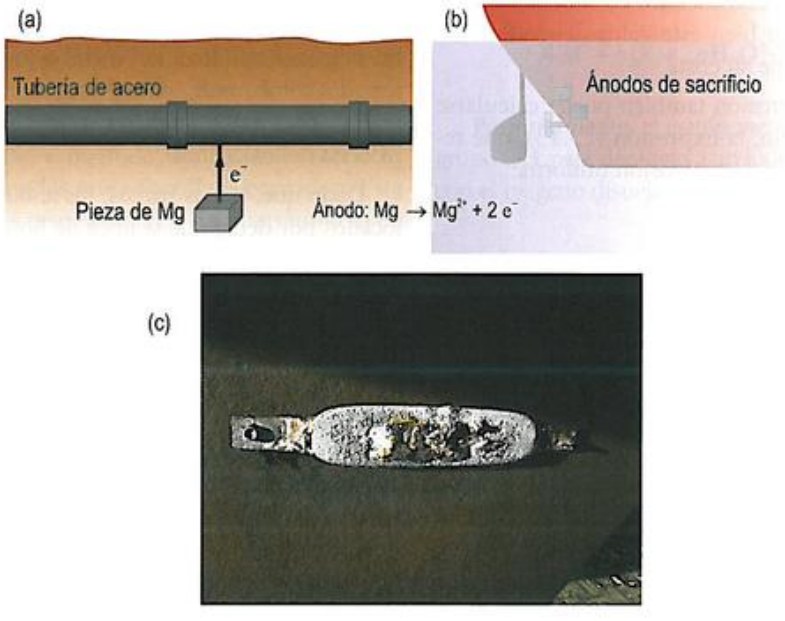


Figura 23.17. Piezas protegidas por un suministro de electrones proveniente de un ánodo de sacrificio: (a) tubería subterránea, (b) casco de barco y (c) detalle del dispositivo de sacrificio situado en la pared externa de un casco de barco (imagen de Zwergelstern, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Sacrificial_anode.jpg).

Tabla 23.2. Serie galvánica de potenciales de reducción en el agua de mar. El potencial medido viene referido a un *electrodo saturado de calomelanos* (otro tipo de electrodo estándar comúnmente empleado); para obtener los valores respecto al electrodo de H_2 debe sumarse a los valores reseñados la cantidad de 0.2415 V, que es la diferencia de potencial entre ambos electrodos estándar.

Material	Potencial (V)
Magnesio	-1.60 a -1.63
Cinc	-0.98 a -1.03
Aleaciones de aluminio	-0.70 a -0.90
Cadmio	-0.70 a -0.76
Fundiciones	-0.60 a -0.72
Aceros	-0.60 a -0.70
Bronce de aluminio	-0.30 a -0.40
Latones	-0.30 a -0.40
Cobre	-0.28 a -0.36
Plomo-estaño 50/50	-0.26 a -0.35
Latón de almirantazgo	-0.25 a -0.34
Bronce al manganeso	-0.25 a -0.33
Bronce al silicio	-0.24 a -0.37
Aceros inoxidables serie 400	-0.20 a -0.35
Cobre-níquel 90/10	-0.21 a -0.28
Plomo	-0.19 a -0.25
Cobre-níquel 70/30	-0.13 a -0.22
Acero inoxidable PH 17-4	-0.10 a -0.20
Plata	-0.09 a -0.14
Monel	-0.04 a -0.14
Aceros inoxidables serie 300	0.00 a -0.15
Titanio y aleaciones de titanio	0.06 a -0.5
Inconel 625	0.10 a -0.4
Hastelloy C-276	0.10 a -0.4
Platino	0.25 a 0.18
Grafito	0.30 a 0.20

Corrosión localizada de un metal aislado

En la práctica, existen muchos casos de corrosión que implican a un único metal. Aunque pueda parecer paradójico, el metal aislado contiene tanto el ánodo como el cátodo. Esto es posible debido a la falta de homogeneidad microestructural presente en el material y originada durante su procesado. La inhomogeneidad puede consistir en una distribución no uniforme de los elementos aleantes, precipitados o inclusiones, pero también en la existencia de límites de grano, dislocaciones y otros defectos. Los gradientes de energía libre se traducen, a escala local, en que algunas zonas son más reactivas que otras o, equivalentemente, en que algunas áreas son más anódicas que otras. Los metales aislados, homogéneos e incluso puros, no lo son desde el punto de vista de la corrosión.

Un típico ejemplo implica corrosión preferencial de las áreas deformadas frente a las no deformadas (Figura 23.18a). Por ejemplo, las regiones de la cabeza y de la punta de un

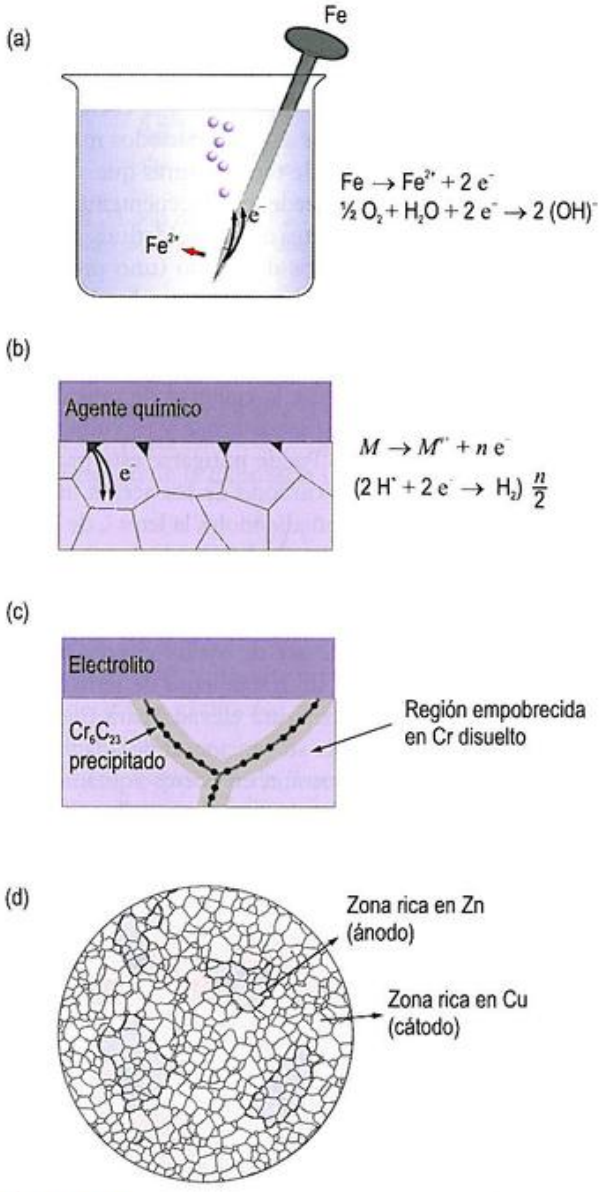


Figura 23.18. Acción de la corrosión en metales. (a) Las regiones deformadas plásticamente del clavo son anódicas en relación con las áreas no deformadas. (b) Corrosión preferencial en los límites de grano anódicos en relación a los granos catódicos del sustrato. (c) Límites de grano de Fe empobrecidos de Cr se corroerán relativamente a la matriz de acero inoxidable. (d) Zonas anódicas de un latón (ricas en Zn frente a las catódicas ricas en Cu) se corroen preferencialmente.

© Ediciones Paraninfo

clavo son más energéticas (más reactivas) que las zonas no deformadas, de modo que las primeras actúan como ánodos de las segundas.

Los límites de grano constituyen regiones favorables para el ataque de la corrosión. Los átomos son más energéticos allí que en el interior de los granos, lo que convierte a los límites de grano en ánodos respecto al material masivo. Tal corrosión preferencial es el mecanismo responsable por el cual el ataque químico controlado de la superficie de un metal perfila sus límites de grano y los hace visibles al microscopio (Figura 23.18b).

En ciertos aceros inoxidables que contienen más del ~0.03 % en masa de C, tiene lugar otro tipo de corrosión. El acero inoxidable se vuelve vulnerable a la corrosión (se *sensibiliza*) cuando se mantiene durante periodos más o menos prolongados en el rango de temperaturas que va de los 500 a los 800 °C, algo que sucede muy frecuentemente, por ejemplo, en las zonas colindantes de una soldadura. En tanto dura la soldadura, los carburos de cromo (uno muy usual es Cr_6C_{23}) tienden a nuclear y precipitar en los límites de grano (Figura 23.18c). Esto empobrece localmente la región de los alrededores por debajo del 12 % de Cr disuelto, que es el nivel mínimo que confiere la cualidad de inoxidable a estos aceros. El acero está así *sensibilizado* y es vulnerable a la **corrosión intergranular**. Puede mitigarse este problema reduciendo el contenido de carbono de los aceros inoxidables (los cuales se designan añadiéndoles la letra L de *low*; es decir, bajo contenido en C) o añadiéndoles elementos más fuertemente formadores de carburos que el Cr (como el Ti y el Nb). Este último tipo de aceros inoxidables, se denominan *estabilizados*. También puede ser de ayuda el enfriamiento rápido del acero a partir de un tratamiento de redisolución de los carburos a una temperatura elevada para que el Cr vuelva a estar libre y cumpla su función antioxidante. Una variante de este tipo de corrosión en aceros soldados es la **corrosión en filo de cuchillo**. Aparece en aquellos aceros en los que se ha añadido Ti o Nb para evitar la sensibilización, pero, en la zona adyacente al cordón de soldadura, se alcanzan temperaturas que llegan a disolver los carburos de estos elementos, por lo que de nuevo habrá C suficiente para formar carburos de cromo, y el problema de la sensibilización vuelve a aparecer.

Otro tipo de corrosión causada por el propio metal es la denominada **corrosión selectiva**, una especie de corrosión galvánica a nivel microscópico que se produce en aleaciones bifásicas. En estas, una de las fases presenta comportamiento anódico y la otra, catódico, por lo que será la primera la que se corroerá. Es una situación típica en el latón, en el proceso denominado *descincado*, por el que la fase beta rica en Zn se corroe y da lugar a un material poroso donde prevalece la fase alfa rica en Cu (Figura 23.18d). Algo semejante puede ocurrir en la corrosión grafítica de fundiciones[8], en la que el Fe se ataca preferentemente dando lugar a herrumbre, formando junto a las láminas de grafito una masa esponjosa.

Una forma de ataque diferente, conocida como **corrosión bajo esfuerzo**[9] (o **bajo tensión**), afecta a algunos materiales metálicos que son sometidos a tracción en tanto que están sometidos o se encuentran sumergidos en un medio corrosivo (Figura 23.19). Este tipo de corrosión es especialmente insidiosa, pues los esfuerzos de tracción no tienen por qué ser aplicados externamente, lo que permitiría controlar su presencia, sino que pueden deberse a esfuerzos residuales del material. Aparentemente, los átomos situados en las puntas de las grietas se vuelven más reactivos aún cuando estas están sometidas a esfuerzo. La sinergia entre la corrosión y la propagación de las grietas acelera el fallo del metal. Solo entornos específicos con materiales metálicos concretos son eficaces para inducir agrietamiento por corrosión bajo

[8] En inglés *graphitic corrosion*. En la bibliografía española es frecuente encontrar refiriéndose a este concepto, el término *grafitización*, que, para evitar ambigüedades, debería reservarse exclusivamente para designar al *proceso de conversión en grafito*.

[9] En inglés, *stress corrosion cracking* (SCC).

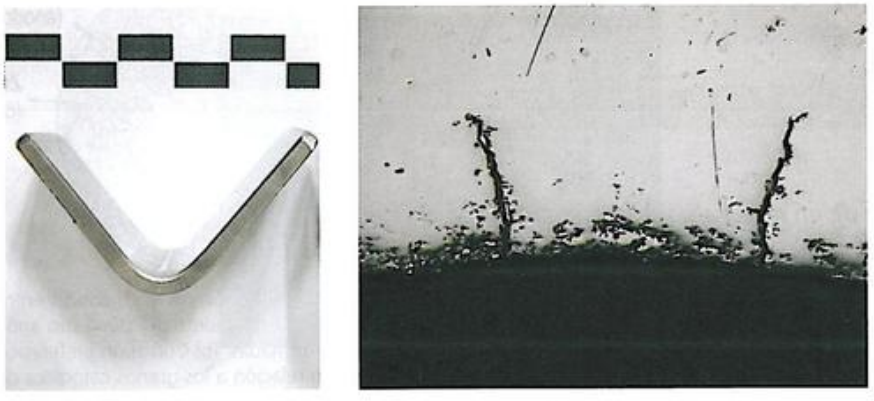


Figura 23.19. Acción de esfuerzos residuales en una chapa doblada de acero inoxidable, que, en presencia de un ambiente corrosivo, causa corrosión bajo esfuerzo.

esfuerzo. El acero inoxidable en disoluciones de cloruro, y el latón en ambientes amoniacales constituyen ejemplos clásicos. La mayoría de las aleaciones son susceptibles a este fenómeno, pero, afortunadamente, el número de combinaciones aleación-medio corrosivo que puede originarlo es limitado.

También este tipo de corrosión presenta una variante, la denominada **fatiga con corrosión**, y que aparece ante la presencia de esfuerzos cíclicos. De especial interés resulta el hecho de que las curvas de fatiga de materiales férreos sometidos a este tipo de corrosión dejarán de presentar el límite de fatiga que se ha estudiado en el Capítulo 16.

Por último y no por ello deja de ser una de las formas de corrosión localizada más perjudicial, debe considerarse la **corrosión por picaduras** (Figura 23.20). Este tipo de corrosión se presenta en metales que han sido pasivados; la rotura de la capa protectora en determinados puntos, de tamaño incluso micrométrico, da lugar a ataques muy localizados del metal base, casi inapreciables, pero con importantes consecuencias. Es un proceso lento, que puede llevar meses y años antes de ser visible y poder detectarse. Un típico ejemplo lo constituye el originado por las sales de cloro, relativamente abundantes en entornos industriales y marinos, que provocan en los aceros inoxidables corrosión por picadura localizada.

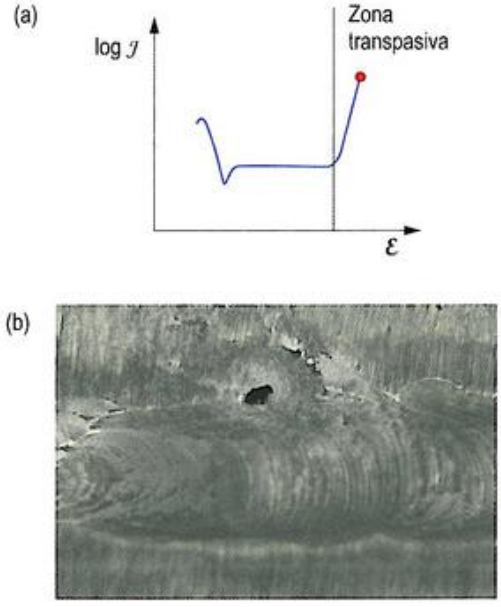


Figura 23.20. Corrosión por picaduras: (a) curva de polarización donde un metal pasivado comienza a corroerse por picaduras en la zona transpasiva y (b) macrografía de una pieza de acero inoxidable que ha sufrido corrosión por picaduras en una zona adyacente a una soldadura.

Por otra parte, un metal homogéneo puede estar libre de defectos y, sin embargo, corroerse debido a las distribuciones heterogéneas de electrolitos que efectivamente dividen al metal en regiones anódicas y catódicas. Para estudiar los factores que influyen en la corrosión en tales casos, consideraremos la denominada *pila de concentración* mostrada en la Figura 23.21. En esta pila, el metal de los electrodos es el mismo, por ejemplo hierro, pero la concentración de los electrolitos (iones Fe^{2+}) de las dos celdas es diferente.

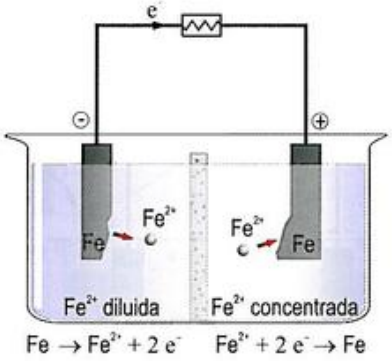


Figura 23.21. Pila de concentración de electrodos de hierro inmersos en electrolitos de iones Fe^{2+} de diferente concentración.

Debido a la diferencia de concentraciones, existirá una mayor tendencia de los iones Fe^0 a ionizarse a la forma Fe^{2+} en la disolución más diluida que en la más concentrada. De este modo, es de esperar que el electrodo de la disolución diluida se convierta en ánodo. Suponiendo que $\mathcal{E}^{o}_{pila} = 0$ en una generalización de la Expresión (23.11), se obtiene:

$$\mathcal{E}_{pila} = -\left(\frac{RT}{n\mathcal{F}}\right)\cdot \ln\left(\frac{[A^{n+}]}{[C^{n+}]}\right) \qquad (23.20)$$

Cuando las concentraciones del ánodo y del cátodo cumplen que $[A^{n+}]<[C^{n+}]$, resulta un valor positivo de $\mathcal{E}_{pila}$, lo que quiere decir que el proceso es espontáneo (termodinámicamente favorable).

Un ejemplo práctico de la corrosión de un mismo metal, expuesto a dos concentraciones iónicas locales diferentes, lo constituyen los discos o palas que rotan en un electrolito (Figura 23.22). En el radio externo, la alta velocidad lineal del fluido dispersa eficazmente la acumulación de iones. Esta región, de menor concentración, llega a ser anódica con respecto al metal

Figura 23.22. Corrosión por gradiente de concentración generado por la diferente velocidad a causa de la rotación de una pieza en un electrolito.

© Ediciones Paraninfo

más próximo al eje, de naturaleza catódica debido a que allí el líquido es menos perturbado y la concentración iónica es más alta. Como resultado, las regiones externas sufren corrosión.

Otra importante forma de corrosión (conocida como **corrosión por aireación diferencial**) tiene lugar con una variante de la pila de concentración, pero esta vez consistente en dos niveles diferentes de oxígeno (Figura 23.23).

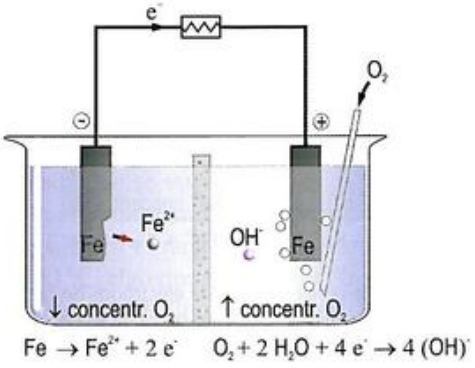


Figura 23.23. Acción de la corrosión causada por concentraciones de oxígeno diferentes.

Contrariamente a lo que podría suponerse, el electrodo de hierro que está menos expuesto al oxígeno se convierte en ánodo. En este caso, la reacción del ánodo sigue siendo:

$$Fe^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^- \qquad (23.21)$$

Y, en el cátodo, rico en oxígeno, se producen iones hidroxilos $(OH)^-$ a través de la reacción:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4(OH)^- \qquad (23.22)$$

Como, en el ánodo, el oxígeno no interviene, este aparece tan brillante como siempre, pero el cátodo aparece deslustrado por la formación de una capa de $Fe(OH)_3$. La combinación de Fe^{2+} y de $(OH)^-$ produce $Fe(OH)_2$ y, con O_2 adicional, la oxidación al estado Fe^{3+} sucede a través de la reacción:

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3 \qquad (23.23)$$

Esta es la razón para la práctica común de la *desaireación*, o eliminación de oxígeno, de las calderas industriales de agua. Otra implicación es la corrosión por debajo de la línea de agua, donde la cantidad de oxígeno es superior que a mayor profundidad, y que se produce, por ejemplo, en las piezas de acero parcialmente sumergidas.

Un problema de corrosión relacionado tiene lugar cuando las superficies de los aceros están cubiertas de suciedad, pintura o de otras piezas de acero, de modo que queda atrapado el electrolito entre el acero y el mencionado recubrimiento (Figura 23.24). Tal fenómeno se denomina **corrosión por hendiduras** o **resquicios**.

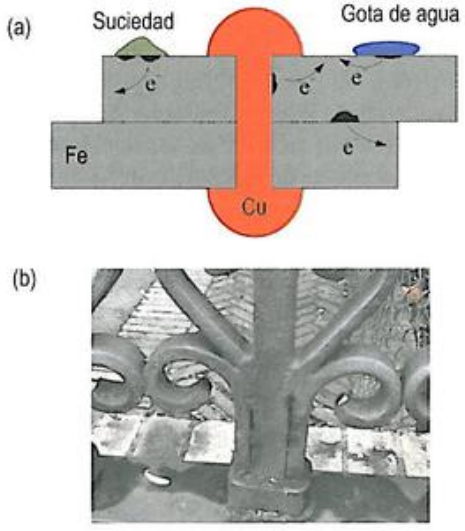


Figura 23.24. (a) Acción de la corrosión por hendiduras. (b) Caso práctico de corrosión en hendiduras.

El fenómeno está causado por la carencia de oxígeno en los mencionados resquicios, y las regiones así deprimidas actúan como ánodos, corroyéndose en relación a las regiones catódicas expuestas al aire. Un efecto de área como el comentado en la corrosión galvánica también está presente pues las hendiduras empobrecidas de oxígeno constituyen pequeños ánodos en contacto con un cátodo enorme.

Además, en piezas sumergidas, la presencia de determinadas especies, como las propias de un ambiente marino, pueden ayudar a la corrosión del material, ya que, como se representa en la Figura 23.25, los iones de Fe^{2+} se acumulan en la hendidura y atraen a los de Cl^-, formándose $FeCl_2$ ($Fe^{2+} + 2\ Cl^- \rightarrow FeCl_2$) que se hidroliza dando ácido clorhídrico e hidróxido: $FeCl_2 + 2\ H_2O \rightarrow HCl + Fe(OH)_2$. Este fenómeno es especialmente crítico en materiales pasivables, en los que la presencia de iones Cl^- ataca a la capa protectora.

Una variante de la corrosión por hendiduras la constituye la **corrosión filiforme** (Figura 23.26), consistente en el ataque en forma de filamentos que aparece en las superficies metálicas recubiertas. No existe una explicación concreta, pero parece que la morfología de la corrosión se debe a la limitada disponibilidad de O_2 y H_2O que difunden a través del recubrimiento

Por último, el electrolito puede también causar **corrosión por erosión** en los materiales. Es el resultado de la combinación de la corrosión con la abrasión mecánica debido a un fluido corrosivo en movimiento (Figura 23.27a). El efecto es más importante en metales pasivables, pues la abrasión provoca la ruptura de la capa pasivante dejando el metal desnudo; si la capa pasivante no se regenera con rapidez, la velocidad de corrosión puede ser muy alta.

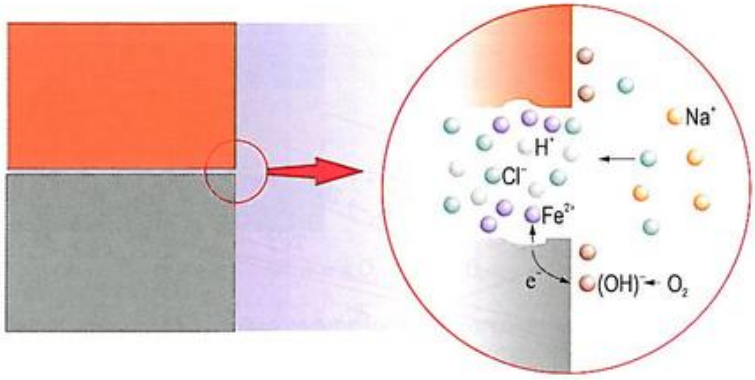


Figura 23.25. Acción de la corrosión por hendidura en un ambiente con presencia de iones Cl^-.

Figura 23.26. Acción de la corrosión filiforme sobre la hoja de una sierra.

Como consecuencia de este tipo de corrosión, suelen aparecen surcos en la superficie del metal que muestran la dirección del fluido. A veces, estas picaduras presentan una forma característica de herradura, similar a la de un caballo que estuviese andando corriente arriba, esto es, en sentido contrario al que fluye el líquido (Figura 23.27b).

Los materiales también sufren frecuentemente una variante de este tipo de corrosión, denominada **por cavitación**[10], que unida a la acción mecánica, puede dar lugar a una pérdida severa de metal. Otra variante de la corrosión por erosión es la denominada **corrosión por fricción** o **rozamiento**. Es el resultado del deterioro que se produce en la interficie entre dos cuerpos sólidos, de los que uno o ambos son metálicos, y que, sin lubricante y bajo presiones normales, deslizan levemente uno sobre el otro. Se origina a causa del rozamiento, pero la apariencia de las superficies metálicas que han sufrido este tipo de ataque es similar a la de las superficies dañadas por corrosión-erosión, por lo que se considera como una variante de esta.

Digamos, por último, que, contra todas las formas de corrosión descritas, existen métodos para evitar en mayor o en menor medida su incidencia y que, más allá de la propia tendencia de los materiales a corroerse, el diseño estructural juega un papel importante en la lucha contra su aparición (en la Nota 23.2 se describen algunos ejemplos).

Corrosión seca (oxidación gaseosa)

La formación de óxidos metálicos es termodinámicamente favorable, esto es, se produce con disminución de energía libre. Esto explica la tendencia universal de los materiales metálicos a oxidarse cuando se exponen a una atmósfera portadora de oxígeno. Los llamados **diagramas de Ellingham** (Figura 23.28) establecen la tendencia de los distintos metales a oxidarse en función de la temperatura.

[10] La *cavitación* está causada por la generación copiosa de diminutas burbujas en la interficie entre líquidos que fluyen rápidamente y superficies sólidas. Las burbujas colapsan rápidamente al chocar contra las superficies, que se ven así sometidas a grandes esfuerzos que llegan a erosionarlas.

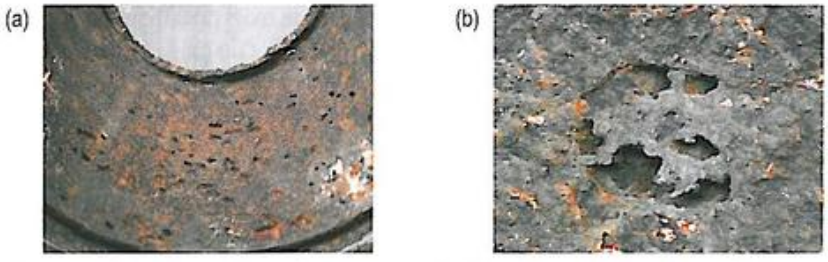


Figura 23.27. (a) Corrosión por erosión en una tubería. (b) Forma característica de herradura en la corrosión por erosión.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

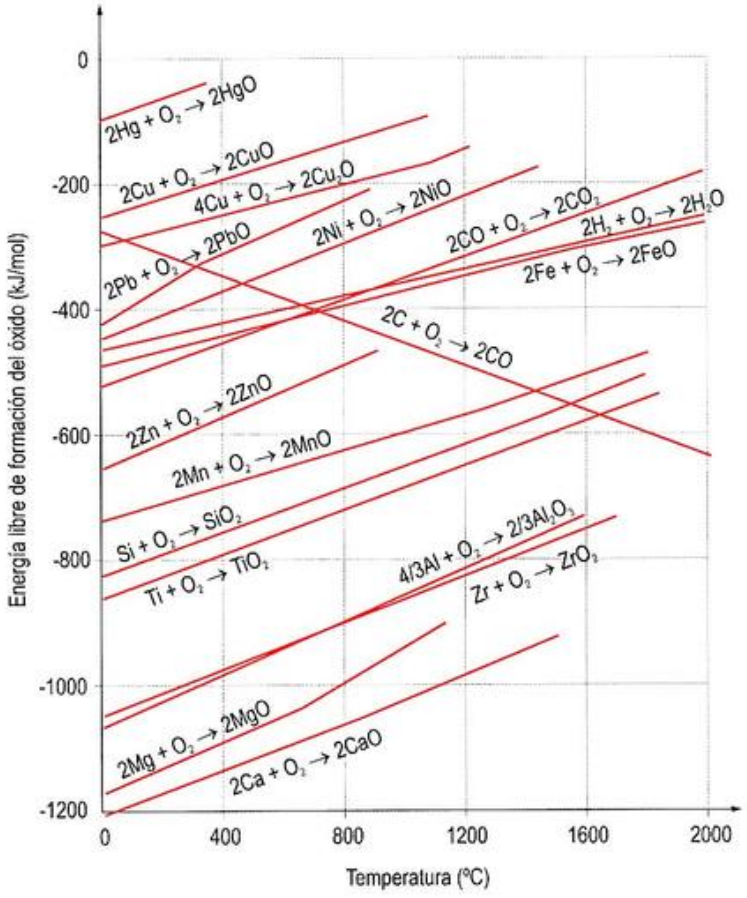


Figura 23.28. Diagramas de Ellingham que expresan la energía libre de formación de los óxidos metálicos en función de la temperatura.

Ejercicio resuelto 23.6

Indique cuál es la temperatura más baja a la cual el ZnO puede reducirse a Zn metálico por medio del carbono, y cuál es la reacción global a esta temperatura.

Datos: Tome los datos que necesite de la Figura 23.28.

Aunque, durante los procesos de *corrosión húmeda*, también tiene lugar la formación de óxidos, los óxidos considerados en este subapartado son productos de la corrosión seca a elevada temperatura en ambientes oxigenados. Algunos metales pueden reaccionar directamente con gases oxidantes sin la necesaria presencia de un electrolito: al estar expuesto el metal al gas oxidante, se forma una pequeña capa sobre el metal, producto de la combinación entre el metal y el gas en esas condiciones de temperatura. Esta capa actúa como un electrolito sólido que permite que se produzca la corrosión de la pieza metálica mediante el movimiento iónico en la superficie.

El producto de la oxidación puede ser una película que crece sobre el metal subyacente, protegiéndolo de posteriores ataques, o puede ser una capa porosa, más fina, o una capa que, por ocupar más volumen que el metal base, se descascarille y, al igual que la capa porosa, apenas ofrezca protección. En un sentido amplio, estos tipos de óxidos crecen por mecanismos similares que involucran transporte de masa de iones metálicos y de oxígeno.

Considérese la formación de una capa de óxido en un ambiente gaseoso rico en oxígeno, tal como se muestra en la Figura 23.29. Dos procesos simultáneos de transporte iónico suceden durante la oxidación. En la interficie metal-óxido, los átomos neutros de metal pierden electrones y se convierten en iones que migran a través del óxido a la interficie oxígeno-óxido. Los electrones liberados también viajan a través del óxido (que no es completamente aislante) y sirven para reducir las moléculas de oxígeno a iones oxígeno en la superficie. Las dos semirreacciones de oxidación y reducción son sencillamente:

$$M^0 \rightarrow M^{n+} + ne^- \quad \text{(en la interficie metal-óxido)} \tag{23.24a}$$

y:

$$\tfrac{n}{4}O_2 + ne^- \rightarrow \tfrac{n}{2}O^{2-} \quad \text{(en la interficie oxígeno-óxido)} \tag{23.24b}$$

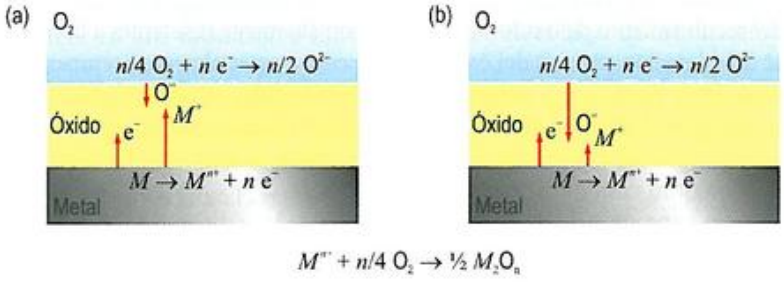


Figura 23.29. Oxidación de sólidos metálicos como resultado del transporte iónico. (a) Los átomos de metal migran más rápidamente que los iones de oxígeno a través de la capa de óxido. (b) Los iones de oxígeno migran más rápidamente que los átomos metálicos a través de la capa de óxido.

siendo la reacción redox completa:

$$M^0 + \tfrac{n}{4}O_2 \rightarrow \tfrac{1}{2}M_2O_n \qquad (23.24c)$$

La transferencia de masa iónica a través de un electrolito sólido (el óxido) es mucho más lenta que a través de un electrolito líquido. Esto es por lo que se requieren elevadas temperaturas para generar capas de óxidos de espesor apreciable. Si los cationes metálicos migran más rápidamente que los aniones oxígeno, el óxido crecerá en la superficie externa (Figura 23.29a). Los óxidos de Fe, Cu, Cr y Co crecen de esta manera. Por otro lado, si los aniones oxígenos migran más rápidamente que los cationes del metal, entonces, el óxido se formará en la interficie metal-óxido (Figura 23.29b). Este es el caso de los óxidos de Ti, Zr y Si. La necesidad de movimiento electrónico también tiene una importante influencia en el crecimiento del óxido. En los buenos aislantes como el SiO_2 y el Al_2O_3, la movilidad electrónica es tan baja que la reacción de reducción-oxidación está prácticamente inhibida. Como resultado de ello, los finos óxidos nativos, a menudo de espesor inferior a 3 nm, cuando se forman, detienen el posterior crecimiento.

Habitualmente, son posibles dos tipos de crecimiento del óxido, regidos por leyes diferentes (Figura 23.30): por un lado, el crecimiento parabólico bajo condiciones controladas por difusión y, por el otro, el crecimiento lineal

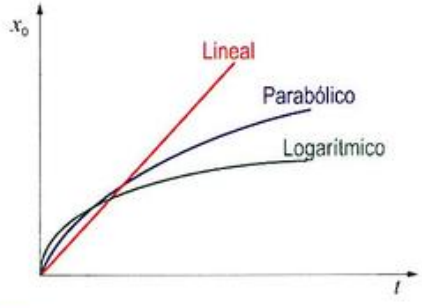


Figura 23.30. Leyes de crecimiento de la película de óxido: lineal, parabólico y logarítmico.

cuando las reacciones interficiales limitan la oxidación. Sin embargo, no todos los procesos de oxidación responden a estos mecanismos de transporte, y otras leyes de velocidad de crecimiento han sido experimentalmente observadas. Entre otras, la velocidad de crecimiento cúbico ($x_0^3 = c_1t + c_2$, siendo c_1 y c_2 constantes, y t el tiempo) y de crecimiento logarítmico ($x_0 = c_3 \ln(c_4t + c_5)$, siendo c_3, c_4 y c_5 constantes, y t el tiempo). Vea la Nota 23.3 para ampliar información.

La integridad física del recubrimiento de óxido es la clave de si el metal subyacente sufrirá degradación posterior o no. Si el óxido es fino y denso, entonces, el maridaje es bueno y la protección será alta. Pero, si es poroso y se rompe con facilidad, la superficie metálica volverá a estar expuesta de nuevo y sufrirá otra vez degradación. El que el óxido sea denso o poroso puede relacionarse frecuentemente con la razón entre el volumen de óxido producido y el volumen de metal consumido cuando se oxida. Este cociente, conocido como *relación de Pilling-Bedworth* (*RPB*), viene dado por:

$$RPB = \frac{\textit{volumen de óxido}}{\textit{volumen de metal}} = \frac{M_x/(a\delta_x)}{M_m/\delta_m} = \frac{M_x\delta_m}{aM_m\delta_x} \qquad (23.25)$$

donde M y δ son la masa molecular y la densidad, respectivamente, del óxido (x) y del metal (m), y a es el número de átomos de metal por unidad-fórmula de óxido M_aO_b. Si la *RPB* es menor que 1, la falta de compatibilidad con el metal puede causar que el óxido se rompa, otorgando poca protección al metal subyacente. El oxígeno tiene acceso directo a la superficie metálica donde la reacción química provoca rápidamente el crecimiento de la capa de óxido. Los óxidos de los metales alcalinos Li, Na y K son de este tipo. Por otro lado, si la *RPB* está entre 1 y 2, el óxido tenderá a ser coherente con el metal y a ser protector. El crecimiento posterior puede tener lugar solo por difusión iónica en este caso. Pero si la *RPB* es demasiado grande (es decir, > 2), el óxido se verá sometido a grandes esfuerzos de compresión que le causarán la rotura y provocarán el descascarillado.

© Ediciones Paraninfo

Además de la *RPB*, otra importante consideración respecto a la fijación e integridad del recubrimiento de óxido[11] es la diferencia entre el coeficiente de dilatación térmica del óxido (α_x) y el del sustrato metálico (α_m). Si $\alpha_x > \alpha_m$, entonces, la capa tenderá a contraerse más que el metal al enfriarse a temperatura ambiente. Pero la compatibilidad requiere que el óxido y el metal tengan una longitud común. El compromiso se consigue haciendo que la capa de óxido se sitúe a tracción y el sustrato metálico a compresión, como muestra la Figura 23.31a. Si, sin embargo, se cumple lo contrario, los esfuerzos se invierten. Esto último es el caso habitual en la mayoría de los óxidos (Figura 23.31b). Si los esfuerzos residuales exceden a la resistencia a la fractura, la rotura y el descascarillado pueden ocurrir.

Lo que se ha dicho para la oxidación también se aplica a la sulfuración de los metales en ambientes de SO_2 o de H_2S. Los sulfuros metálicos son particularmente nocivos debido a sus bajos puntos de fusión. Las películas de sulfuro líquido tienden a esparcirse por los límites de grano, volviendo a los metales susceptibles a la rotura intergranular durante el procesado a elevadas temperaturas.

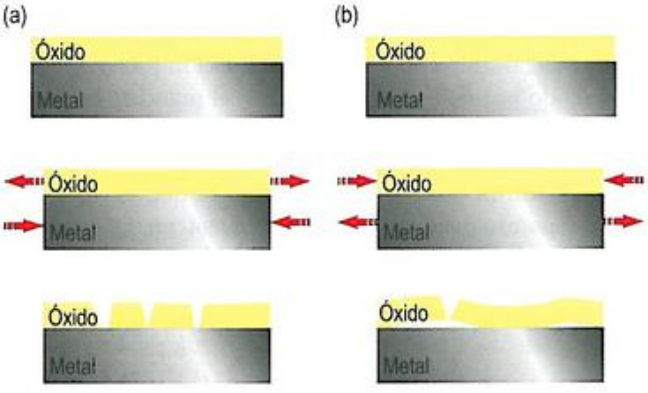


Figura 23.31. Desarrollo de esfuerzos en los recubrimientos de óxidos. A elevadas temperaturas, se supone que tanto el recubrimiento como el sustrato metálico no están sometidos a esfuerzo alguno. (a) Si $\alpha_x > \alpha_m$, el óxido se contrae más que el sustrato y, al descender a temperatura ambiente, se originará en él un esfuerzo residual de tracción. (b) Si $\alpha_x < \alpha_m$, la contracción mayor del metal someterá al óxido a esfuerzos de compresión y a su posible descascarillado.

23.3. Corrosión de materiales cerámicos

Dado que, en general, los materiales cerámicos son combinaciones de elementos metálicos y no metálicos, puede considerarse que estos son materiales que ya se han corroído, pues han formado compuestos químicos con el metal. Por tanto, las cerámicas son altamente resistentes a la corrosión en la mayoría de los ambientes, especialmente a temperatura ambiente. La corrosión de los materiales cerámicos, generalmente, transcurre como una simple disolución química, en contraste con los procesos electroquímicos de los metales anteriormente descritos.

La resistencia a la corrosión es un poderoso atractivo para el empleo de materiales cerámicos. Por este motivo, los líquidos, que podrían facilitar procesos electroquímicos de corrosión, suelen almacenarse en recipientes de vidrio. Por su parte, los materiales cerámicos refractarios no solo deben ser estables a altas temperaturas y buenos aislantes térmicos, sino que, a menudo, deben ser resistentes al ataque de metales, sales, escorias y vidrios fundidos a elevadas temperaturas. Algunas de las nuevas tecnologías desarrolladas para convertir una forma de energía en otra requieren temperaturas relativamente elevadas, atmósferas corrosivas y presiones superiores a la ambiental. Los materiales cerámicos suelen resistir mejor que los metálicos estas condiciones, sobre todo durante largos periodos de tiempo.

23.4. Degradación de materiales poliméricos

Los materiales poliméricos también se deterioran, en ocasiones de manera muy apreciable, cuando interaccionan con el ambiente. En lugar de corrosión, sin embargo, prefiere utilizarse el término **degradación** para referirse al deterioro de los materiales poliméricos. La razón es que los procesos son muy distintos a los descritos para los materiales metálicos. Si las reacciones de corrosión metálica suelen ser electroquímicas, la degradación polimérica es de naturaleza fisicoquímica, esto es, implica fenómenos físicos y químicos.

El proceso es singularmente complejo. Dos ejemplos demuestran la complejidad de la degradación de los materiales poliméricos. El polietileno expuesto al oxígeno atmosférico y a elevada temperatura se fragiliza. En cambio, el policloruro de vinilo expuesto al aire y a altas temperaturas se colorea, sin que sus propiedades se resientan.

Dos son las principales formas de degradación polimérica: (1) por hinchamiento y disolución, y (2) por ruptura de enlaces covalentes (mediante energía térmica, reacciones químicas y también por radiación). Se analizarán a continuación algo más detalladamente estas formas.

23.4.1. Hinchamiento y disolución

Los materiales poliméricos en contacto con líquidos se degradan principalmente por hinchamiento y por disolución. En el hinchamiento, el líquido o soluto se difunde en el material polimérico; y las pequeñas moléculas de soluto ocupan

[11] El razonamiento también es válido para cualquier otro recubrimiento, ya sea de nitruros, carburos, sulfuros, etc.

posiciones entre las macromoléculas de polímeros, separándolas entre sí, lo que se traduce en una dilatación o hinchamiento del material. Además, el aumento de la separación entre las cadenas también se traduce en una reducción de las fuerzas de enlace intermoleculares secundarias —como consecuencia de esto, el material se hace más blando y más dúctil. El soluto líquido también disminuye la temperatura de transición vítrea y, si disminuye por debajo de la temperatura ambiente, puede convertir un material inicialmente rígido en gomoso y blando.

El hinchamiento puede considerarse como un proceso de disolución parcial en el que hay solo solubilidad limitada del polímero en el disolvente (el líquido, al que antes se ha considerado el soluto). La disolución, que tiene lugar cuando el polímero es completamente soluble, puede considerarse como la continuación del hinchamiento. La probabilidad de que ocurra hinchamiento y/o disolución suele ser tanto mayor cuanto mayor es el parecido entre la estructura química del líquido y la del polímero. Por ejemplo, muchos cauchos de hidrocarburos absorben rápidamente hidrocarburos líquidos como la gasolina.

Las características del hinchamiento y de la disolución están influidas por la temperatura y por la estructura molecular. En general, el aumento de la masa molecular, el aumento del grado de entrecruzamiento y de la cristalinidad y la disminución de la temperatura reducen estos procesos deteriorativos.

En general, los materiales poliméricos son más resistentes que los metálicos a los ataques de disoluciones ácidas y alcalinas. Los fluorocarbonos y el policloruro de vinilo tienen extraordinaria resistencia al ataque químico de ambos tipos de disoluciones.

23.4.2. Ruptura del enlace

Los materiales poliméricos también se degradan mediante la escisión de las cadenas poliméricas provocada por la ruptura de algunos de sus enlaces primarios. Como la escisión lleva aparejada una disminución de la masa molecular, algunas propiedades de los materiales poliméricos, como la resistencia mecánica y la resistencia al ataque químico, se ven afectadas negativamente por este tipo de degradación.

La ruptura de los enlaces puede ser debida a diferentes causas: por exposición a la radiación o al calor y por reacción química. Analizaremos detenidamente cada una de ellas.

Efectos de la radiación

Algunos tipos de radiación (haz de electrones, rayos X, rayos β, rayos γ y radiación UV) poseen suficiente energía para penetrar en las muestras poliméricas e interaccionar con sus átomos y/o electrones. Un posible efecto de la radiación es la *ionización* de un átomo al que la radiación le ha arrancado un electrón. La ruptura de un enlace conduce a la escisión o al entrecruzamiento en el lugar de la ionización, dependiendo de la estructura química del polímero y de la dosis de radiación. Puede protegerse un material polimérico del efecto de la radiación (sobre todo ultravioleta) agregando estabilizantes, que absorben la radiación o bien reaccionan neutralizando sus efectos.

No todas las consecuencias de la radiación son negativas. El entrecruzamiento puede ser inducido por radiación para mejorar el comportamiento mecánico y la resistencia a la degradación. Por ejemplo, industrialmente, se utiliza la radiación γ para entrecruzar el polietileno, lo que aumenta su resistencia al ablandamiento y a la fluencia a elevada temperatura. Este proceso también se realiza en productos ya fabricados.

Efectos de las reacciones químicas

El oxígeno, el ozono y otras sustancias pueden, por reacción química, propiciar o favorecer la ruptura de enlaces. Este efecto es el que tiene lugar en el caucho vulcanizado cuando se expone al ozono (O_3) atmosférico. La ruptura desencadena la escisión de una cadena polimérica:

$$-R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=\underset{\underset{H}{|}}{C}-R'- \;+\; O_3 \;\rightarrow$$

$$\rightarrow\; -R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=O \;+\; O=\underset{\underset{H}{|}}{C}-R'- \;+\; O \qquad (23.26)$$

donde R y R' representan grupos de átomos enlazados a la cadena que no han sido afectados durante la reacción. Si el caucho está en estado libre de esfuerzos, generalmente se forma una película superficial que protege el material de una posterior reacción. Sin embargo, cuando el material está sometido a un esfuerzo de tracción, se forman grietas y hendiduras que crecen en la dirección perpendicular al esfuerzo, y el material puede llegar a romperse. Aparentemente, estas grietas son el resultado de un gran número de escisiones inducidas por el ozono.

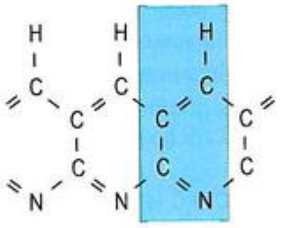
Efectos térmicos

La degradación térmica consiste en la escisión de cadenas moleculares a elevadas temperaturas. Una consecuencia de esto es que algunos polímeros experimentan reacciones químicas que producen especies gaseosas. Estas reacciones se manifiestan por la pérdida de peso del material; la estabilidad térmica de los materiales poliméricos es una medida de su resistencia a esta descomposición. La estabilidad térmica se relaciona principalmente con la magnitud de las energías de enlace entre los diferentes componentes de un polímero: las energías más elevadas corresponden a los materiales más estables térmicamente. Por ejemplo, la energía del enlace C-F es mayor que la del enlace C-H, que, a su vez, es mayor que el

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

del enlace C-Cl. Los fluorocarbonos, que tienen enlaces C-F, figuran entre los materiales poliméricos de mayor resistencia térmica, pudiendo utilizarse a temperaturas relativamente elevadas. No obstante, debido a la debilidad del enlace C-Cl, cuando el policloruro de vinilo se calienta a unos 200 °C durante unos cuantos minutos, sufre decoloración y desprende grandes cantidades de HCl que aceleran su descomposición. Para impedirlo, suelen añadirse a la composición del PVC estabilizadores como el ZnO, que reaccionan con el HCl liberado, neutralizándolo y proporcionando una mayor estabilidad térmica.

Algunos de los materiales poliméricos más estables son los polímeros con entrecruzamientos muy frecuentes, como los de una escalera de cuerda. Un buen ejemplo lo constituye el siguiente polímero:



(23.27)

Un tejido fabricado con este polímero puede exponerse directamente a una llama sin que sufra degradación. Son los materiales empleados en trajes ignífugos.

Degradación por exposición a la intemperie

La mayoría de los materiales poliméricos en servicio están expuestos al exterior. El deterioro resultante se denomina *degradación por exposición a la intemperie*, que, a menudo, resulta ser una combinación de varios procesos distintos. En estas condiciones, el deterioro es principalmente consecuencia de la oxidación iniciada por la radiación ultravioleta del sol. Algunos polímeros, como la celulosa y el nailon, también absorben agua y disminuyen su dureza y su tenacidad. La resistencia a la degradación por exposición a la intemperie de los polímeros es muy dispar. Los fluorocarbonos son inertes a la degradación por agentes atmosféricos, mientras que el policloruro de vinilo y el polietileno son susceptibles a este deterioro.

23.5. Catálisis

Además de la vulnerabilidad y de la degradación de los materiales, la denominada **actividad catalítica** constituye una singular propiedad de naturaleza química que presentan ciertos materiales. De forma general, puede decirse que un *catalizador* es una sustancia que, incluso en cantidades muy pequeñas, es capaz de modificar la velocidad de una reacción química sin sufrir ninguna alteración química permanente. Este fenómeno se denomina **catálisis**.

Los catalizadores más empleados, sobre todo en la industria química, sirven para aumentar la velocidad de una reacción, por lo que, en cierto modo, son *catalizadores positivos*. Existen también *catalizadores negativos*, que disminuyen la velocidad de reacción —como son, por ejemplo, los antioxidantes, utilizados para evitar la corrosión del hierro, y los inhibidores que se añaden a muchos alimentos (conservas) para impedir su descomposición. La práctica común, sin embargo, no distingue entre catalizadores positivos y negativos: simplemente se habla de **catalizadores** (en alusión a los primeros) e **inhibidores** (en alusión a los segundos).

En un principio, se creyó que los catalizadores no intervenían en absoluto en la reacción química, que eran meros observadores. Hoy se sabe que esto no es cierto: está comprobado que los catalizadores toman parte activa en la reacción formando compuestos lábiles (de existencia brevísima), que se descomponen rápidamente y regeneran el catalizador, por lo que este no se consume. De esta forma, el catalizador cambia el curso ordinario de la reacción y hace que esta transcurra por un camino distinto que requiere una energía de activación menor. El efecto de un catalizador sobre una reacción química exotérmica hipotética $X + Y \rightarrow Z$ se muestra esquemáticamente en la Figura 23.32:

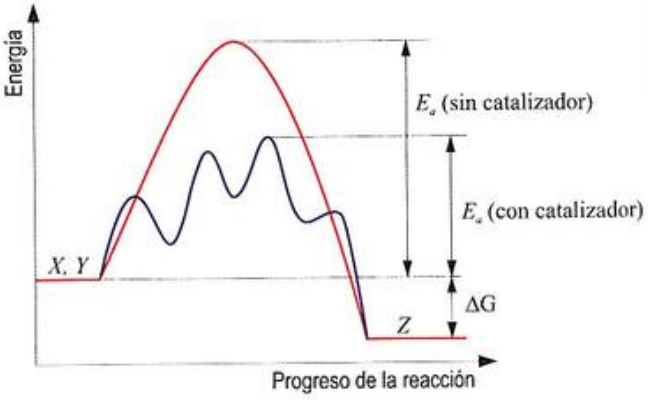


Figura 23.32. Diagrama energético para una reacción química genérica con y sin presencia de catalizador.

En consecuencia, los catalizadores permiten reacciones que, de otro modo, estarían bloqueadas o ralentizadas por una barrera cinética. El catalizador puede aumentar la velocidad de reacción o permitir que la reacción ocurra a menores temperaturas, pero no puede cambiar el rendimiento de una reacción. Ello es debido a que el catalizador altera la velocidad tanto de la reacción directa como de la inversa. Por ello, el catalizador no altera las funciones termodinámicas de la reacción (ΔH y ΔG), por lo que no puede desplazar el equilibrio hacia un lado u otro. Su único efecto se reduce a alcanzar en menor tiempo el estado de equilibrio final.

23.5.1. Tipos de catalizadores

Los catalizadores pueden ser **homogéneos** o **heterogéneos** dependiendo de si están o no en el mismo estado físico (sólido, líquido o gaseoso) que los reactivos. También suele hablarse de *biocatalizadores*, que suelen considerarse como un tercer tipo debido a sus múltiples particularidades.

Catalizadores homogéneos

Estos catalizadores, normalmente, están disueltos en un disolvente. Un ejemplo de catálisis homogénea (en estado gaseoso) puede ser el de la reacción de oxidación del SO_2 a SO_3, base de la fabricación industrial del ácido sulfúrico. Resulta que la reacción directa

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g) \qquad (23.28)$$

es muy lenta, pero, afortunadamente, puede ser catalizada por una mezcla gaseosa de óxidos de nitrógeno, de modo que discurra en dos etapas:

$$(1)\quad SO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow SO_3(g) + NO(g) \qquad (23.29a)$$

$$(2)\quad NO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow NO_2(g) \qquad (23.29b)$$

donde el NO_2 ha actuado como un portador de oxígeno al SO_2, que así se transforma en SO_3. La etapa (2) constituye la regeneración del catalizador. Obsérvese, además, que, sumando (1) y (2), se recupera la reacción global.

Un segundo ejemplo de catálisis homogénea explica el desafortunado fenómeno de destrucción de la capa de ozono. Las moléculas de ozono (O_3), que principalmente se encuentran en la estratosfera, tienen la capacidad de absorber la radiación ultravioleta que es perjudicial para la vida. Desgraciadamente, los compuestos denominados *clorofluorocarbonos* (CFC), principalmente $CFCl_3$ y CF_2Cl_2, utilizados habitualmente como propelentes de los aerosoles y como refrigerantes de los sistemas de refrigeración, son los responsables de la descomposición de las moléculas de ozono por medio de la cadena de reacciones siguientes, en las que el cloro actúa como catalizador:

$$(1)\quad CF_2Cl_2 \xrightarrow{rad\ UV} CF_2Cl + Cl \qquad (23.30a)$$

$$(2)\quad O_3 + Cl \rightarrow O_2 + ClO \qquad (23.30b)$$

$$(3)\quad ClO + O \rightarrow O_2 + Cl \qquad (23.30c)$$

La suma de las dos últimas da lugar a $O_3 + O \rightarrow 2O_2$; esto es, el ozono se descompone en oxígeno molecular, que no tiene la capacidad de absorber la radiación UV dañina.

Catalizadores heterogéneos

La mayoría de estos catalizadores son sólidos que actúan sobre reactivos líquidos o gaseosos. El área superficial total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción. Por este motivo, cuanto menor es el tamaño de partícula del catalizador, mayor será el área superficial para una masa dada de partículas, y mayor su efecto sobre la velocidad de reacción.

Los catalizadores heterogéneos suelen estar «soportados», es decir, el catalizador se encuentra depositado sobre un segundo material, ya sea para mejorar su eficacia o para minimizar su coste. A menudo, el soporte y el catalizador interactúan, afectando a la reacción catalítica.

En los catalizadores heterogéneos, las moléculas reaccionantes se adsorben en puntos activos de su superficie (con una orientación adecuada), lo que conlleva un debilitamiento de sus enlaces, todo lo cual favorece que la reacción transcurra. A continuación, se produce la desorción de las nuevas moléculas (productos).

Un buen ejemplo de catalizador heterogéneo lo constituye el llamado *proceso de Haber*, en el que partículas finísimas de hierro actúan como catalizador de la síntesis de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. Los gases reactivos son adsorbidos en los «sitios activos» de las partículas de hierro y, una vez allí, el fortísimo triple enlace del nitrógeno se debilita, y los átomos de hidrógeno y nitrógeno pueden combinarse entre sí con mayor velocidad de la que lo harían en estado gaseoso, por lo que la velocidad de la reacción aumenta.

Otro ejemplo de catalizador heterogéneo es el que incorporan los convertidores de los tubos de escape de los automóviles. Un sólido recubre los canales de un panel/soporte de cerámica o acero inoxidable, que actúa como catalizador de una reacción entre gases. El convertidor catalítico cumple las siguientes funciones: (1) produce la oxidación del monóxido de carbono, CO, y de los restos de hidrocarburos sin quemar, C_xH_y a dióxido de carbono y agua, según:

$$(1)\quad CO, C_xH_y \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O \qquad (23.31)$$

y (2) produce la reducción de los óxidos de nitrógenos, NO y NO_2, a nitrógeno:

$$(2)\quad NO, NO_2 \longrightarrow N_2 + O_2 \qquad (23.32)$$

(Los productos resultantes son inocuos).

Enzimas

Un tercer tipo de catalizadores lo constituye la familia denominada genéricamente *biocatalizadores* o, más comúnmente, *enzimas*. Suelen ser proteínas de elevada masa molecular y responsables de catalizar todas las reacciones que tienen lugar en

© Ediciones Paraninfo

los organismos vivos. Estos potentes catalizadores hacen posible que tengan lugar reacciones químicas *in vivo* a baja temperatura (37 °C para el ser humano) y a baja presión (1 atm), mientras que las mismas reacciones realizadas *in vitro* requerirían condiciones muy especiales. Las enzimas son catalizadores muy específicos y de una elevada actividad, mucho mayor que la mejor de las conseguidas con los catalizadores artificiales.

Una característica común de todos los tipos de catalizadores es que se «envenenan» con facilidad, es decir, que bastan muy pequeñas cantidades de ciertas sustancias (*venenos*[12]) para que el catalizador pierda su actividad.

23.5.2. Materiales para catalizadores heterogéneos

La naturaleza química de los catalizadores es muy diversa. No obstante, es posible hacer algunas generalizaciones. Los ácidos próticos son probablemente los catalizadores más ampliamente usados, especialmente para muchas reacciones que involucran agua, incluyendo la hidrólisis y su inversa. Los sólidos multifuncionales (Figura 23.33) a menudo suelen ser catalíticamente activos, por ejemplo, las zeolitas, la alúmina, el grafito y las nanopartículas.

Los metales de transición finamente divididos (Ni, Pt, Pd, etc.) y óxidos de dichos metales (V_2O_5, Cr_2O_3, etc.) son utilizados a menudo para catalizar reacciones redox (oxigenación e hidrogenación). Muchos procesos catalíticos, especialmente los que involucran hidrógeno, requieren metales del grupo del platino (Pd, Au, Ru, Rh e Ir).

Una característica bastante habitual de estos catalizadores es que son muy específicos, es decir, que catalizan solo determinadas reacciones. Por ejemplo, la síntesis del amoniaco se cataliza con hierro en polvo; en la fabricación de ácido nítrico, el paso de NH_3 a NO se hace mediante catalizadores de Pt o Rh, y, en la fabricación del ácido sulfúrico, el paso de SO_2 a SO_3 se cataliza con V_2O_5. Más próximo a nuestra vida cotidiana, los materiales catalizadores de los convertidores catalíticos de los escapes de los automóviles (Figura 23.34) son metales nobles (Pt y Rh) u óxidos de metales de transición (V_2O_5 y Cr_2O_3). En el contexto de la electroquímica, específicamente en la ingeniería de las pilas de combustible, se emplean pequeñísimas partículas de platino, que están soportadas en partículas un poco mayores de carbono, como catalizadores para mejorar las velocidades de las semirreacciones que conforman la pila de combustible.

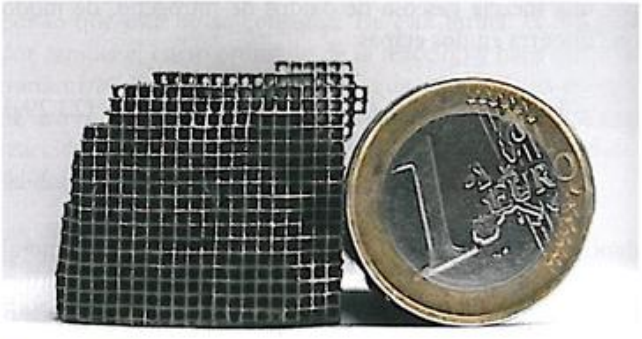


Figura 23.34. Catalizadores sólidos heterogéneos como los convertidores catalíticos de los automóviles están colocados en estructuras diseñadas para maximizar su área superficial (imagen de Thomas Ihle, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Heterogeneous_cat.JPG).

[12] Los venenos de los catalizadores heterogéneos son, en gran parte, venenos biológicos. Esto tiene sentido porque muchas sustancias que actúan como venenos biológicos lo son porque envenenan la acción de biocatalizadores.

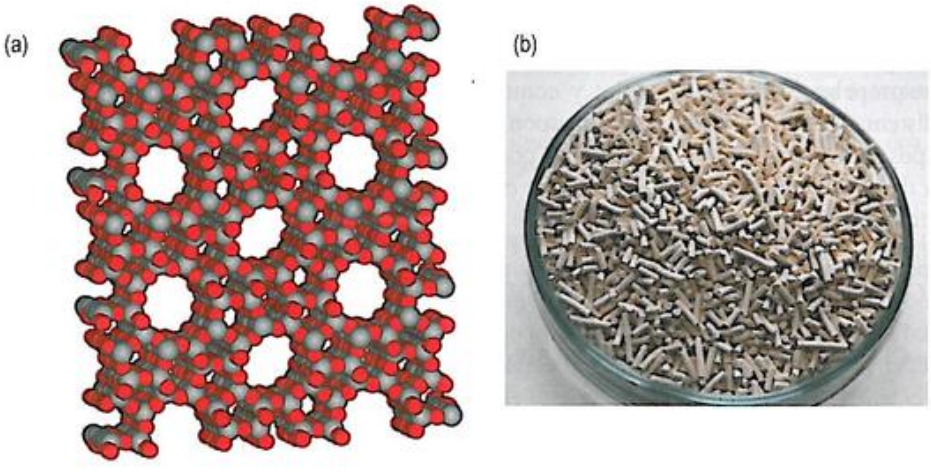


Figura 23.33. (a) La estructura molecular microporosa de la zeolita ZSM-5 es aprovechada en usos catalíticos de refinerías (imagen de http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zeolite-ZSM-5-3D-vdW.png). (b) Las zeolitas son extruidas como *pellets* para su mejor manipulación en reactores catalíticos (imagen de Seaterror, http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ceolite_nax.JPG).

La familia de los materiales moleculares ha contribuido recientemente con una singular aportación al mundo de la catálisis: ciertas moléculas orgánicas que no contienen metales también pueden poseer propiedades catalíticas. Normalmente, los catalizadores orgánicos requieren una mayor cantidad de catalizador por unidad de reactivo que los catalizadores basados en metales de transición, pero estos catalizadores suelen estar disponibles comercialmente en grandes cantidades, lo que reduce considerablemente los costes. No se trata de un descubrimiento revolucionario, pues la naturaleza ha estado sirviéndose de ello desde hace millones de años: las reacciones enzimáticas operan a través de los principios de la catálisis orgánica.

23.6. Biocompatibilidad

Otra propiedad íntimamente ligada con las propiedades químicas de los materiales es la denominada **biocompatibilidad**, es decir, la capacidad de un material para no interferir ni degradar el medio biológico en el que se ha insertado (un ser humano u otro ser vivo). Los materiales biocompatibles son también llamados **biomateriales**.

23.6.1. Concepto

El término *biocompatibilidad* se aplica principalmente a los materiales médicos en contacto directo, breve o prolongado, con los tejidos y fluidos internos del cuerpo, como las sondas, las jeringuillas, las prótesis, etc. Como los biomateriales restituyen funciones de tejidos vivos y órganos en el cuerpo, es esencial entender las relaciones existentes entre las propiedades, funciones y estructuras de los materiales biológicos, dado que las propiedades requeridas de un material varían de acuerdo con la aplicación particular. Es importante admitir que las pruebas físico-químicas de los materiales para implante *in vivo* son casi imposibles. Sin embargo, antes de implantar, es obligado realizar ensayos *in vitro*.

Para aquellos materiales que solo mantendrán un contacto breve con el anfitrión (huésped), la biocompatibilidad solo exige que el material no sea tóxico, esto es, que no pueda producir reacciones alérgicas en el anfitrión. Si el material está destinado a cumplir una función de larga duración, habrá de procurarse, además, una interacción adecuada con el tejido anfitrión. Dependiendo de cuál sea esta interacción, el biomaterial se califica como **bioinerte**, **biodegradable** o **bioactivo**.

Un material *bioinerte* es aquel que no reacciona con el anfitrión y puede resistir largos periodos de tiempo en un entorno altamente corrosivo de fluidos corporales. Suelen emplearse para implantes permanentes, cirugía maxilofacial y craneal.

Un material *biodegradable* es aquel que se degrada o reabsorbe *in situ* para ser reemplazado paulatinamente por el tejido del anfitrión. Se emplean en la sutura reabsorbible, en reconstrucciones óseas como material de relleno, y en cirugía maxilofacial y ortopédica.

Un material se dice *bioactivo* cuando reacciona con el tejido en el que se implanta, dando lugar a una fuerte unión entre ambos (como el caso de los implantes dentales o ciertos implantes ortopédicos).

23.6.2. Biomateriales

Los principales materiales metálicos empleados como biomateriales son los aceros inoxidables 316 y 316 LS, los aceros de bajo contenido en carbono y las aleaciones de titanio. Sus principales ventajas son la alta resistencia al impacto y al desgaste. Sin embargo, pesa en su contra su baja biocompatibilidad, la posibilidad de ser corroídos en medios fisiológicos, su excesiva densidad y la dificultad para lograr el agarre con tejidos conectivos blandos.

Los materiales cerámicos, como el óxido de aluminio, los aluminatos de calcio, o los óxidos de titanio, son también utilizados como biomateriales. Sus ventajas son su alta biocompatibilidad, elevada resistencia a la corrosión y alta inercia química. Sin embargo, presentan problemas ante impactos, son inelásticos, poseen alta densidad (algunos) y son de difícil producción.

Los biomateriales también pueden ser de naturaleza polimérica: el teflón, el nailon, el dacrón y las siliconas, entre otros, constituyen buenos ejemplos. Tienen la ventaja de ser elásticos, fáciles de fabricar y poseer baja densidad. Su principal desventaja es una reducida resistencia mecánica y rápida degradación con el tiempo.

De la lista mencionada, son considerados bioinertes el titanio y sus aleaciones, y algunos materiales cerámicos basados en alúmina (óxido de aluminio), circona (óxido de circonio) y óxido de magnesio.

Igualmente, son considerados biodegradables algunos materiales poliméricos y cerámicos como la hidroxiapatita porosa, el fosfato tricálcico y el cemento de hidroxiapatita.

Entre los materiales habitualmente empleados como bioactivos, se encuentran la hidroxiapatita de alta densidad, los composites de titanio/hidroxiapatita, los vidrios bioactivos y algunas cerámicas vítreas.

Los recientes nanocomposites, las cerámicas metal-carbono o metal-nitrógeno, y las aleaciones intermetálicas complejas constituyen la mayor promesa en cuanto a biocompatibilidad se refiere. Poseen la mayor parte de las ventajas anteriormente mencionadas, mientras que la dificultad y el alto coste de producción son actualmente su mayor desventaja.

© Ediciones Paraninfo

PROBLEMAS PROPUESTOS

23.1. Una pila electroquímica consta de un electrodo de Zn y otro de Ni en condiciones estándar. Las correspondientes disoluciones se encuentran separadas por un tabique poroso, y un circuito externo con un interruptor conecta los dos electrodos. Determine cuál es la f.e.m. de la pila en la situación con el interruptor abierto.
Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

Solución: 0.51 V.

23.2. Calcule la f.e.m. estándar y las polaridades de las tres pilas formadas con las siguientes parejas de electrodos: Al-Ni, Cu-Fe, Ag-Cl_2.
Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

Solución: Al-Ni: 1.41 V, Cu-Fe: 0.78 V, Ag-Cl_2: 0.56 V.

23.3. La f.e.m. estándar de la pila formada por electrodos de Ti/Ti^{2+} y de Ag/Ag^+ es de 2.43 V, siendo el electrodo de plata el polo positivo. Calcule el potencial estándar del electrodo de titanio.
Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

Solución: -1.63 V.

23.4. La espontaneidad de una determinada reacción de corrosión puede conocerse a partir del valor de la energía libre de esta. Indique si el Fe y la Ag se corroerán en ácido clorhídrico diluido y determine cuál es la energía libre de las reacciones involucradas.
Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

Solución: Fe: se corroerá, ΔG = -42 453.4 J/mol, Ag: no se corroerá, ΔG = 77 188 J/mol.

23.5. Calcule, de acuerdo a la ecuación de Nernst, el potencial de una semipila formada por una disolución de 20 g de Ag^+ en 1 L de agua, a la temperatura de 25 °C.
Datos: M(Ag) = 107.87 g/mol, tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

Solución: 0.757 V.

23.6. Si la semipila del problema anterior se une a otra formada por un electrodo de Na en una disolución 2 M de iones Na^+. Determine a qué temperatura se genera un potencial de 3.6 V.
Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

Solución: 165 °C.

23.7. Un depósito cilíndrico de hierro de 100 cm de altura y 50 cm de diámetro contiene agua hasta su nivel máximo, y muestra una pérdida de masa, por corrosión uniforme del interior del depósito, de 200 g de hierro tras un mes.
a) Determine qué intensidad de corriente de corrosión se produce en el proceso.
b) Establezca cuál es la densidad de corriente.
Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol.

Solución: (a) 0.266 A. (b) $1.51 \cdot 10^{-5}$ A/cm^2.

23.8. Si el depósito del ejercicio anterior se corroyese a una velocidad de 500 g/(m^2·año), indique cuál tendría que ser el espesor necesario del hierro para que dicho depósito perdurase al menos dos años.
Datos: δ (Fe) = 7.81 g/cm^3.

Solución: 0.0128 cm.

23.9. Dos piezas de Zn y Ni forman un par galvánico, que se corroe con una densidad de corriente en el cátodo de 0.02 A/cm^2.

a) Calcule la masa anódica que se corroe cada hora si el área del cátodo es 1 cm^2 y el área del ánodo es de 10 cm^2.

b) Determine cuál sería la masa corroída con un cátodo de 10 cm^2 y un ánodo de 10 cm^2.

Datos: M(Zn) = 65.38 g/mol.

Solución: (a) 24.4 mg. (b) 244 mg.

23.10. Una pieza de Fe es protegida con un ánodo de sacrificio de Mg. Si la intensidad de corriente entre ambos metales es de 0.1 A, determine qué masa de Mg es necesaria para evitar la corrosión de la pieza de Fe durante cinco años.

Datos: M(Mg) = 24.31 g/mol.

Solución: 1 986.4 g.

23.11. Una chapa de Al de 1mm de espesor se corroe mediante picaduras con forma cilíndrica de 0.5 mm de diámetro, actuando una densidad de corriente en la base de la picadura de $1 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2. Calcule el tiempo que tardarán las picaduras en atravesar la chapa.

Datos: M(Al) = 24.31 g/mol y δ (Al) = 2.7 g/cm^3.

Solución: 37.21 días.

23.12. Una muestra de cromo se oxida al aire a 800 °C, mostrando una ley parabólica de crecimiento de la película de óxido ($x_0^2 = c_1 t$). Se mide una ganancia en peso de 0.866 mg al cabo de 10 h. Calcule, tras 20 días de oxidación:

a) La ganancia en peso.

b) El espesor de la capa de óxido formada.

Datos: M(Cr) = 52.00 g/mol, M(O) = 16.00 y δ (Cr_2O_3) = 5.22 g/cm^3.

Solución: (a) 4.24 mg. (b) $8.24 \cdot 10^{-3}$ cm.

23.13. Determine las relaciones de Pilling-Bedworth para la Ag, el Zn y el Sn, indicando la capacidad de sus óxidos de ser o no protectores.

Datos: M(Ag) = 107.87 g/mol, M(Zr) = 91.22 g/mol, M(Sn) = 118.71 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol, δ (Ag) = 10.5 g/cm^3, δ (Zr) = 6.5 g/cm^3, δ (Sn) = 7.3 g/cm^3, δ (Ag_2O) = 7.1 g/cm^3, δ (ZrO_2) = 5.6 g/cm^3 y δ (SnO) = 6.4 g/cm^3.

Solución: Ag_2O: 1.59, protector, ZrO_2: 1.57, protector, SnO: 1.29, protector.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

PREGUNTAS TIPO TEST

23.1. De entre las siguientes afirmaciones referidas a la corrosión de diferentes tipos de materiales, señale la incorrecta:

a) En los materiales metálicos, puede hablarse de corrosión húmeda o seca.

b) Los cerámicos solamente suelen ser vulnerables a muy elevada temperatura.

c) En los materiales poliméricos, suele hablarse más de degradación que de corrosión.

23.2. Señale la afirmación incorrecta de entre las siguientes referidas a reacciones de oxidación-reducción:

a) Un átomo se oxida cuando cede electrones y, la zona donde esto se produce, se la denomina *ánodo*.

b) Un átomo se reduce cuando capta electrones y, la zona donde esto se produce, se denomina *cátodo*.

c) El ánodo es allí donde tiene lugar la reducción.

23.3. En el ánodo de una pila Cu/Zn, se produce la reacción:

a) $Cu^0(s) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$.

b) $Zn^0(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$.

c) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.4. La fuerza electromotriz estándar de una pila es la diferencia de potencial que se origina cuando la temperatura es de 25 °C, la presión de 1 atm y las concentraciones de los electrolitos son 1 M.

a) Verdadero.

b) Falso.

23.5. La secuencia de ordenamiento de mayor a menor nobleza de los elementos Al, Ag, Cu, Fe es:

a) Al, Ag, Cu, Fe.

b) Ag, Al, Cu, Fe.

c) Ag, Cu, Fe, Al.

d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.6. Para una pila que consta de los electrodos Ag/Ag^+ ($\mathcal{E}^o$= 0.80) y Fe/Fe^{2+} ($\mathcal{E}^o$= -0.44), la f.e.m. estándar sería:

a) 0.36 V.

b) 2.04 V.

c) 1.24 V.

23.7. La ecuación de Nernst, que relaciona el potencial del electrodo y la concentración del electrolito para la semirreacción del metal M, es:

a) $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}^o_M - (RT/n\mathcal{F})\cdot\ln([M^0]/[M^{n+}])$.

b) $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}^o_M - (n\mathcal{F}/RT)\cdot\ln([M^{n+}]/[M^0])$.

c) $\mathcal{E}_M = \mathcal{E}^o_M + (RT/n\mathcal{F})\cdot\exp([M^0]/[M^{n+}])$.

d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.8. La ley de Faraday, que permite estimar la pérdida de masa de un metal por corrosión, es $\Delta m = I\mathrm{M}/n\mathcal{F}$.

a) Verdadero.

b) Falso.

23.9. Las unidades habituales para expresar la pérdida de masa por corrosión son:

a) g/año.

b) m/año.

c) g/(m·año).

d) mm/año.

23.10. Señale la afirmación correcta de entre las siguientes:

a) La polarización se define como $\eta = \mathcal{E} - (-\mathcal{E}^o)$.

b) La polarización del ánodo es siempre positiva, mientras que la del cátodo es siempre negativa.

c) J es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

23.11. Generalmente, para velocidades de corrosión elevadas, la componente más importante es la polarización por activación, mientras que, a velocidades bajas, lo es la polarización por concentración.

a) Verdadero.

b) Falso.

23.12. En relación al efecto de la adición de Cr y Mo a un acero inoxidable:

a) El Cr disminuye la densidad de corriente anódica crítica para el pasivado, y el Mo aumenta el potencial de comienzo de la etapa pasiva.

b) El Mo disminuye la densidad de corriente anódica crítica para el pasivado, y el Cr aumenta el potencial de comienzo de la etapa pasiva.

c) El Mo disminuye la densidad de corriente anódica crítica para el pasivado, y el Cr aumenta el potencial de comienzo de la etapa transpasiva.

d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.13. Con respecto a la corrosión uniforme de un metal aislado:
a) La presencia de sulfuros logra mitigar la corrosión al generarse una capa pasiva en el metal.
b) Los iones Cl^- son muy perjudiciales para los aceros inoxidables y aleaciones de aluminio.
c) Se intensifica en ambientes rurales.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.14. La velocidad de penetración de la corrosión se expresa en mm/año y puede calcularse por $K \cdot \Delta M/\delta \cdot A \cdot t$.
a) Verdadero.
b) Falso.

23.15. En relación a la corrosión galvánica:
a) Ánodos grandes en contacto con cátodos pequeños se corroen más severamente que ánodos pequeños en contacto con cátodos grandes.
b) Ánodos de sacrificio de Cu permiten proteger tuberías de acero.
c) Para aplicaciones marinas, las aleaciones de Al son preferibles a los bronces.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.16. La sensibilización de los aceros inoxidables:
a) Se incrementa cuanto menor sea el contenido en carbono del acero.
b) Se elimina si el acero contiene menos de un 12 % de Cr.
c) Es un fenómeno de corrosión selectiva.
d) Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

23.17. El aluminio no se corroe en un ambiente normal ya que:
a) No se produce ninguna reacción con el oxígeno.
b) La reacción con el oxígeno tiene una energía de activación demasiado elevada.
c) El oxígeno atmosférico solo puede difundirse muy lentamente a través de la capa de óxido que se forma.

23.18. La razón entre el volumen de óxido producido y el volumen de metal consumido por corrosión seca viene dado por la relación Pilling-Bedworth:
a) $RPB = (M_x/(a\delta_x))/(M_m/\delta_m)$.
b) $RPB = (M_x a\delta_x)/(M_m/\delta_m)$.
c) $RPB = (2M_m/a\delta_m)/(M_x/\delta_x)$.

23.19. El hinchamiento en materiales poliméricos se potencia con:
a) Un mayor grado de entrecruzamiento.
b) Una mayor masa molecular.
c) Una menor cristalinidad.

23.20. En relación a los catalizadores:
a) Cuanto menor es su tamaño de partícula, menor será su efecto sobre la velocidad de reacción.
b) Los catalizadores no toman parte activa en la reacción.
c) Pt y Rh suelen ser los catalizadores presentes en los escapes de los automóviles.

Solución de las preguntas tipo test

23.1. (d); **23.2.** (c); **23.3.** (b); **23.4.** (a); **23.5.** (c); **23.6.** (c); **23.7.** (a); **23.8.** (b); **23.9.** (d); **23.10.** (b); **23.11.** (b); **23.12.** (d); **23.13.** (b); **23.14.** (a); **23.15.** (d); **23.16.** (d); **23.17.** (c); **23.18.** (a); **23.19.** (c); **23.20.** (c).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Epílogo

Naturalmente, queda mucho por decir. El campo de conocimientos sobre materiales es hoy en día tan vasto que, necesariamente, cualquier libro que verse sobre él resulta una mera introducción. Debe ser consciente, además, de que la importancia concedida a los distintos aspectos tratados es una cuestión subjetiva y en continua mudanza. Queremos decir con esto que, si este libro se hubiese escrito dentro de diez años, muy probablemente, el espacio dedicado a las distintas cuestiones abordadas habría sido diferente. Esto es consecuencia del continuo avance de este campo de conocimiento, pero, además, concurre en nuestros días un nuevo elemento muy perturbador: la irrupción de un nuevo campo que está llamado a revolucionar el mundo de los materiales (y otros muchos). Nos referimos a la **nanociencia** y a la **nanotecnología**.

Nanociencia y nanotecnología

En diciembre de 1959, Richard P. Feynman, Premio Nobel de Física, en una de sus célebres conferencias[1], llamó la atención de científicos e ingenieros sobre las grandes ventajas tecnológicas que se derivarían de la posibilidad de controlar la estructura de la materia átomo a átomo, esto es, de emplear nanotecnología.

No obstante, cometeríamos un error al pensar que la nanotecnología es un invento humano relativamente reciente. Nada más lejos de la realidad pues, hace millones de años la Naturaleza ya se había servido de ella para crear la *vida*. Porque, en efecto, la maquinaria de la vida es un ejemplo magnífico del poder de la nanotecnología. Un simple organismo unicelular puede ser capaz de aprovechar la luz y de manipular la materia en la escala atómica con el fin de construir subestructuras con funciones especializadas, como almacenar información, reproducirse o moverse. La fotosíntesis es un buen ejemplo de nanotecnología biológica en la cual se aprovechan nanoestructuras para absorber la luz, separar cargas eléctricas, transportar protones y, por último, convertir la energía solar en energía química biológicamente útil.

Incluso los seres humanos han venido sirviéndose de la nanotecnología durante siglos, aun sin saberlo. Por ejemplo, desde hace siglos, el vidrio se ha coloreado artificialmente añadiéndole sales de oro y de plata, aun desconociendo el mecanismo subyacente. Hoy sabemos que los átomos metálicos de estas sales forman en el seno del vidrio nanopartículas (antes conocidas como *partículas coloidales*) que son responsables del efecto óptico del coloreado. Otros ejemplos de nanotecnología tradicional lo constituyen las nanopartículas fotosensibles de las emulsiones de halogenuros de plata, utilizadas en los cada vez más en desuso carretes de fotografía, y los nanogránulos de carbono del denominado *negro de humo*, utilizado para reforzar, entre otras aplicaciones, el color de los neumáticos y de la tinta para impresoras. Más próximo al mundo de la tecnología de los materiales resulta el endurecimiento de las aleaciones de aluminio basado en la maduración, que se basa precisamente en la creación de diminutos precipitados (en general, nanométricos) que son los responsables del endurecimiento.

Así pues, lo verdaderamente novedoso de esta tecnología es el *concepto* (que lleva implícito la conciencia de su potencialidad) y su propio *nombre*. Los términos de *nanotecnología* y de *nanociencia* han sido profusamente empleados desde su acuñación por Drexler, aunque su significado sea a veces confuso por las diferentes definiciones que de él se han dado en el transcurso de los últimos años. Podemos definir la *nanociencia* como la ciencia que se ocupa del estudio de las propiedades de la materia que tiene dimensiones entre

[1] FEYNMAN, R. P.: *El placer de descubrir*, Barcelona: Crítica, 2000, pág. 97. De la conferencia dictada el 29 de diciembre de 1959 durante la reunión anual del American Physical Institute en el California Institute of Technology (Caltech), con el título: «*There's plenty of room at the bottom* (Hay mucho sitio al fondo)».

© Ediciones Paraninfo

0.1 y 100 nm, mientras que la *nanotecnología* estudiaría los procedimientos para manipular la materia a dicha escala con el fin de construir entidades nanodimensionadas de interés. Sin embargo, otras definiciones son algo más limitantes y restringen ambos campos a la existencia de nuevos fenómenos. Así, la *nanociencia* estudiaría los materiales en la escala nanoscópica que exhiben nuevos efectos, mientras que la *nanotecnología* se referiría al conjunto de procedimientos destinados a crear nuevas funcionalidades que solo son posibles manipulando la materia en la escala nanoscópica.

Sea cual sea la definición adoptada, lo interesante es que la frontera entre lo micro y lo nanométrico no es solo una mera cuestión de tamaño, sino que implica un cambio drástico en las propiedades físicas y químicas (y de toda índole) que experimenta un material cuando el tamaño característico de sus estructuras constituyentes disminuye por debajo de un cierto valor. Ese cambio en las propiedades está asociado al gigantesco crecimiento que experimenta la relación entre la superficie de un objeto y su volumen. En términos más físicos, este cambio se produce cuando las interacciones entre los átomos localizados en la superficie de un objeto se hacen dominantes frente a las de los átomos del interior. En la escala micrométrica, la mayoría de las propiedades permanecen generalmente iguales que la de los materiales masivos. Por otro lado, la disminución de una o más dimensiones geométricas hasta la nanoescala modifica completamente el comportamiento del material.

De forma general, puede decirse que este cambio de propiedades, que define la frontera de la nanotecnología, se produce para dimensiones típicas del orden de los 100 nm. El tamaño medio de un grano de material policristalino es generalmente del orden de varias decenas de micrómetros. En este caso, aproximadamente, solo uno de cada mil átomos estará en la superficie de los granos. Si el tamaño se reduce a 12 nm, el 15 % de los átomos estará situado en la superficie, mientras que, para un tamaño de 5 nm, el 40 % de los átomos estará en la superficie de dichos granos.

La Tabla 1 da cuenta de este efecto y muestra el porcentaje de átomos en la superficie de un agregado de átomos con empaquetamiento HC. Para un número bajo de capas, el número de átomos de la superficie llega a ser importante.

Como muestra la Figura 1, la fracción atómica superficial (ϕ_S) de una nanopartícula esférica disminuye rápidamente al aumentar su radio.

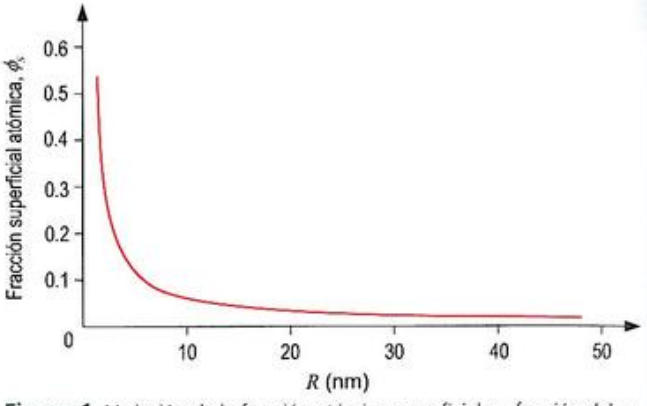


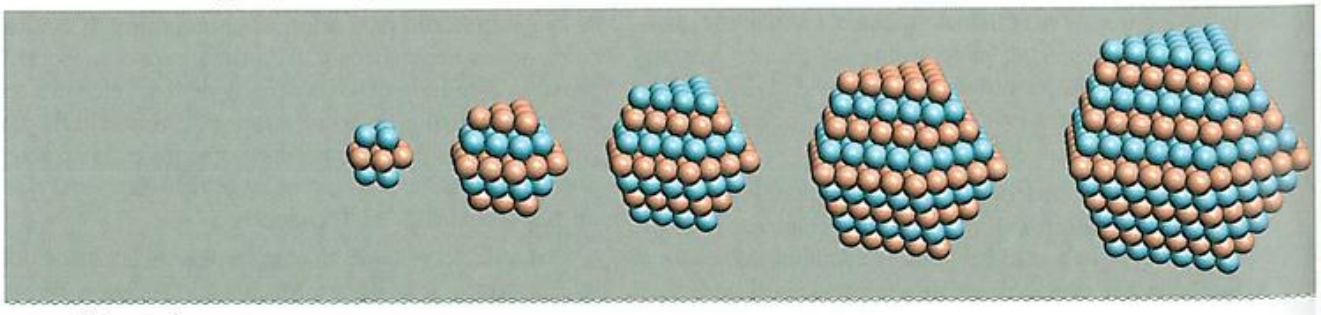
Figura 1. Variación de la fracción atómica superficial en función del radio de la nanopartícula (se ha considerado un radio atómico de 1.35 Å).

Un cálculo aproximado conduce a la expresión:

$$\phi_S \approx 4\left(\frac{r}{R}\right)$$

siendo r el radio atómico y R el radio de la nanopartícula.

Tabla 1. Representación de un agregado de átomos con empaquetamiento HC. Note cómo, a medida que el tamaño del agregado aumenta, disminuye el porcentaje de átomos situados en la superficie.



Número de capas alrededor de un átomo central	1	2	3	4	5
Número de átomos	13	55	147	309	561
Porcentaje de átomos que se encuentra en la superficie	92	72	63	52	45

Aun cuando este cambio en las propiedades ya posee *per se* un interés científico extraordinario, desde el punto de vista tecnológico, el interés reside en que, en muchos casos, las propiedades mejoran considerablemente en relación con las de los materiales macroscópicos. En la actualidad, se dispone de nanomateriales con propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas superiores a las de los materiales convencionales, lo que ha hecho que los nanomateriales se conviertan en uno de los campos más activos en las áreas de la Física y la Química del Estado Sólido y de la Ingeniería de Materiales con múltiples aplicaciones tecnológicas, como membranas porosas, detectores de gases, de temperatura, de radiación, catálisis, y un largo etcétera.

Nanomateriales y materiales nanoestructurados

Una distinción clara debería hacerse entre **nanomateriales** y **materiales nanoestructurados**. Los *nanomateriales* son aquellos que poseen tamaño nanométrico en al menos una dirección del espacio. Los *materiales nanoestructurados*, como los huesos de nuestro cuerpo, son materiales constituidos por agregados de nanomateriales (nanocristales y/o nanofibras).

Existen dos modos distintos de manipular las dimensiones nanométricas (Figura 2). En uno de ellos, que denominaremos de *abajo arriba* (*bottom-up*, en la literatura anglosajona), se parte de la dimensión atómica para construir estructuras de complejidad superior mediante la adecuada disposición de átomos y moléculas. En el otro, que denominaremos de *arriba abajo* (*top-down*, en la literatura anglosajona), una porción macroscópica de materia es manipulada de tal modo que, en su seno, se generan estructuras de tamaño nanométrico.

Dos de los procedimientos más utilizados para fabricar nanomateriales —los métodos de solución y los métodos de fase vapor— son métodos de «abajo arriba» ya que con ellos se ejerce un control sobre la disposición de átomos individuales para lograr estructuras de mayor escala. La fabricación de circuitos electrónicos, sin embargo, basada en la técnica de la fotolitografía, constituye un buen ejemplo de enfoque «arriba abajo» con amplia explotación industrial. Pero no queda lejos la posibilidad de fabricar un nanomaterial átomo a átomo. Ello es ahora posible debido a nuevas herramientas tales como el microscopio de barrido por efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM).

Aplicaciones

Ya habíamos comentado que la transición desde la microescala a la nanoescala tiene una directa traducción en nuevas propiedades físicas —mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas— y propiedades químicas, como las catalíticas.

Hoy día, se ha suscitado un creciente interés por el desarrollo de técnicas de producción de nanopartículas. El interés por estas nanopartículas reside en sus múltiples potenciales aplicaciones en los campos de la biocatálisis, la bioseparación (membranas selectivas) y en cualesquiera aplicaciones donde sea crucial una gran relación de superficie a volumen.

También la miniaturización ha sido crucial para el progreso tecnológico: la electrónica, los sensores, la fotografía,

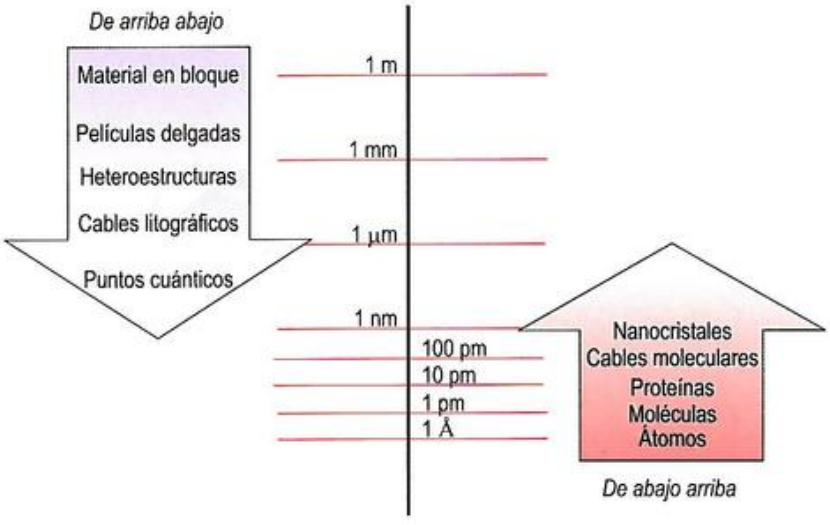


Figura 2. Métodos de fabricación a escala nanoscópica. Las técnicas de «arriba abajo» comienzan con objetos más grandes (macroscópicos o microscópicos) que son cortados o escalados en objetos nanoscópicos, mientras que las técnicas de «abajo arriba» se inician con objetos más pequeños (incluso átomos o moléculas) que se combinan para constituir objetos nanoscópicos.

© Ediciones Paraninfo

etc. El desarrollo espectacular que ha experimentado la electrónica ha sido promovido, sin duda, por la exigencia de la miniaturización. El tamaño de un transistor se ha visto reducido a un tamaño de 150 nm. Los ingenieros son ahora capaces de disponer del orden de 10^8 transistores en unos pocos cm^2 de la superficie de un monocristal de silicio.

Sin embargo, el tamaño de un transistor en un chip resulta alrededor de 10^5 veces mayor que el tamaño de una molécula y el sueño de los ingenieros electrónicos es poder hacer dispositivos electrónicos moleculares. Si el tamaño de un transistor se compara con la página de este libro, el nanodispositivo molecular equivaldría al tamaño del punto que cierra esta frase. Los transistores de una sola molécula serán probablemente introducidos en las próximas décadas y supondrán un revulsivo no solo en el tamaño, sino también en el principio funcional y operativo (en esa escala, ¡la retorcida Física Cuántica es ineludible!).

El que los electrones estén confinados en una nanopartícula con tamaño similar al de la longitud de onda del propio electrón (aproximadamente 10 nm) tiene importantes consecuencias y no puede ser tratado desde los principios de la Física Clásica. En un metal, la densidad de estados de la banda de conducción podía suponerse prácticamente continua debido a que los niveles que la componen están sumamente próximos. En un nanomaterial, el espaciado entre niveles aumenta con la disminución del número de átomos de este y llega a aparecer una banda prohibida, de modo que el comportamiento conductor se convierte en semiconductor.

A un material semiconductor, cuando adquiere dimensiones nanométricas, le sucede algo similar. La banda prohibida ya existe, pero aumenta de magnitud a medida que la nanopartícula disminuye de tamaño y el espaciado entre niveles aumenta. De este modo, el material podría volverse aislante.

Es posible fabricar estructuras metálicas planas por técnicas litográficas con un espesor de 50 a 100 nm, suficientemente finas como para proporcionar **confinamiento cuántico**. Esto conduce a los llamados *pozos cuánticos*, que son estructuras ultrafinas (cuasi 2D) donde los átomos están *confinados* en una rodaja de unas pocas decenas de nanómetros depositadas sobre SiO_2. En este caso, los electrones son libres de moverse en el interior de las paredes de esta caja cuasi 2D con movilidades muy altas. Una cinta estrecha de estas estructuras planas originará lo que se denomina un *cable cuántico*. La resistividad de un cable cuántico es nula. Una corriente eléctrica que fluye en un cable cuántico de manera discreta (cuantizada), pero sin pérdida de energía. De un segmento de un cable cuántico, se obtiene un *punto cuántico* (un objeto cuasiadimensional) en el que los electrones están físicamente atrapados.

Por otro lado, desde la nanotecnología, se están dando los primeros pasos para conseguir un material que vuelva transparente a un objeto opaco («capa de invisibilidad»). Ello está siendo posible gracias a los llamados *metamateriales*, materiales artificiales con estructuras a nanoescala diseñadas para manipular las ondas electromagnéticas. Hasta el año 2001, el índice de refracción de todos los materiales conocidos era positivo. Ese año, un grupo de científicos de la Universidad de California (EE. UU.) ideó un material novedoso con un índice de refracción negativo, por lo que puede decirse que invertía la ley de Snell. Este extraño material era una mezcla de estructuras nanométricas (alambres, fibra de vidrio y anillos de cobre). Entre otros, el interés por este tipo de materiales reside en que, en teoría, una lámina de un material con índice de refracción negativo podría actuar como una superlente para crear imágenes excepcionalmente detalladas. La primera persona que especuló con la posibilidad de los metamateriales, en 1967, fue el físico soviético Victor Veselago. En el 2008, los científicos describieron una estructura reticular (nanométrica) que tenía un índice de refracción negativo para frecuencias próximas a la infrarroja.

Los cambiantes colores de la espléndida cola del pavo real siempre han cautivado a las mentes curiosas (Figura 3). El

Figura 3. Pavo real y mariposa.

científico inglés del siglo XVII Robert Hooke los calificó de fantásticos en todos los sentidos porque desaparecen si las plumas se humedecen. Hooke estudió esas estructuras con el entonces novedoso microscopio y comprobó que se hallaban cubiertas de diminutas estrías, a las que atribuyó los brillantes tonos amarillos, verdes y azules, y no andaba desencaminado. Los vivos colores del plumaje de las aves, las alas de las mariposas y el cuerpo de los calamares no suelen estar causados por pigmentos absorbentes de luz, sino por minúsculas estructuras reflectantes de apenas unos centenares de nanómetros de ancho. El tamaño y la separación entre ellas permiten captar ciertas frecuencias del espectro de la luz solar. Los colores resultantes son irisados y mutables, casi mágicos, y oscilan del azul al verde, o del naranja al amarillo, según el ángulo desde el que contemplemos al animal. Como los colores se originan por la fracción de luz reflejada y no por la absorbida, como sucede con los pigmentos, resultan más brillantes.

Estamos empezando a entender el modo en el que las sutiles nanoestructuras de los seres vivos modifican la luz. Nos impulsa a ello la búsqueda de nuevos materiales ópticos inspirados en diseños biológicos. Tales materiales permitirían fabricar indicadores visuales más brillantes y nuevos sensores químicos, así como perfeccionar el almacenamiento, la transmisión y el procesamiento de la información.

En la Naturaleza, la maquinaria nanotecnológica (molecular) ha sustentado la vida durante millones de años. El nanomundo está habitado por nanomáquinas como los ribosomas, que son los organismos celulares encargados de la codificación de las proteínas. El campo de los nanomateriales creados por el hombre está todavía en sus primeros pasos si se compara con el trecho ya recorrido por la Naturaleza en su evolución biológica. Pero eso, lejos de acobardarnos, debería servir como un vigoroso estímulo. Porque, sabemos que es posible.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Apéndices

CONTENIDO

Apéndice C. Datos.

RECURSOS DIGITALES

Apéndice A. Conceptos termodinámicos

Apéndice B. Nociones de Física Cuántica

Apéndice C. Datos

A. Masas atómicas, en g/mol.

H 1.008																	He 4.0026
Li 6.94	Be 9.0122											B 10.81	C 12.011	N 14.007	O 15.999	F 18.998	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.305											Al 26.982	Si 28.085	P 30.794	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.948
K 39.098	Ca 40.078	Sc 44.956	Ti 47.867	V 50.942	Cr 51.996	Mn 54.938	Fe 55.845	Co 58.933	Ni 58.693	Cu 63.545	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.63	As 74.922	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.798
Rb 85.468	Sr 87.62	Y 88.906	Zr 91.224	Nb 92.906	Mo 95.96	Tc 97.91	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.29
Cs 132.91	Ba 137.33 (1)	Lu 174.97	Hf 178.49	Ta 180.95	W 183.84	Re 186.21	Os 190.23	Ir 192.22	Pt 195.08	Au 196.97	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po 208.98	At 209.99	Rn 222.02
Fr 223.02	Ra 226.03 (2)	Lr 262.11	Rf 265.12	Db 268.13	Sg 271.13	Bh 270	Hs 277.15	Mt 276.15	Ds 281.16	Rg 280.16	Cn 285.17	Uut 284.18	Fl 289.19	Uup 288.19	Lv 293	Uus 294	Uuo 294

(1) →	La 138.91	Ce 140.12	Pr 140.91	Nd 144.24	Pm 144.91	Sm 150.36	Eu 151.96	Gd 157.25	Tb 158.93	Dy 162.5	Ho 164.93	Er 167.26	Tm 168.93	Yb 173.05
(2) →	Ac 227.03	Th 232.04	Pa 231.04	U 238.03	Np 237.05	Pu 244.06	Am 243.06	Cm 247.07	Bk 247.07	Cf 251.08	Es 252.08	Fm 257.10	Md 258.10	No 259.10

B. Estructuras cristalinas y parámetros de red, dimensiones (fuente normal) en Å, y ángulos (fuente cursiva) en °. Para los elementos líquidos o gaseosos, los valores son a la temperatura de solidificación, y para el resto de elementos, a temperatura ambiente.

- CCI
- CCC
- CS
- Cúbica compleja
- Diamante
- Tetragonal
- Ortorrómbica
- HC
- HC
- Trigonal
- Monoclínica
- Triclínica

H 3.78 6.17																	He 4.24
Li 3.51	Be 2.29 3.58											B 5.06 58.1	C 2.46 6.71	N 3.86 6.27	O 5.40 3.43 132.5 5.09	F 5.50 3.28 102.2 7.28	Ne 4.43
Na 4.29	Mg 3.21 5.21											Al 4.05	Si 5.43	P 11.45 71.8 3.50 90.4 11.26 71.8	S 10.44 12.85 24.37	Cl 6.22 4.46 8.18	Ar 5.26
K 5.33	Ca 5.59	Sc 3.31 5.27	Ti 2.95 4.68	V 3.03	Cr 2.88	Mn 8.91	Fe 2.87	Co 2.51 4.07	Ni 3.52	Cu 3.61	Zn 2.66 4.95	Ga 4.52 7.66 4.53	Ge 5.66	As 4.13 54.1	Se 9.05 9.08 90.8 11.60	Br 6.73 4.55 8.70	Kr 5.71
Rb 5.59	Sr 6.08	Y 3.65 5.73	Zr 3.23 5.15	Nb 3.30	Mo 3.15	Tc 2.74 4.39	Ru 2.71 4.28	Rh 3.80	Pd 3.89	Ag 4.09	Cd 2.98 5.62	In 3.25 4.95	Sn 5.83 3.18	Sb 4.31 11.27	Te 4.46 5.93	I 7.18 4.71 9.81	Xe 6.20
Cs 6.07	Ba 5.03 (1)	Lu 3.50 5.55	Hf 3.19 5.05	Ta 3.30	W 3.16	Re 2.76 4.46	Os 2.73 4.32	Ir 3.84	Pt 3.92	Au 4.08	Hg 3.01 70.5	Tl 3.46 5.52	Pb 4.95	Bi 6.67 6.12 110.3 3.30	Po 3.36	At	Rn
Fr	Ra 5.15 (2)	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

(1) →	La 3.77 12.14	Ce 3.62 5.99	Pr 3.67 11.84	Nd 3.66 11.80	Pm	Sm 3.62 2.63	Eu 4.58	Gd 3.63 5.78	Tb 3.60 5.70	Dy 3.59 5.65	Ho 3.58 5.62	Er 3.56 5.59	Tm 3.54 5.56	Yb 5.48
(2) →	Ac 5.67	Th 5.08	Pa 3.92 3.24	U 2.85 5.87 4.95	Np 6.66 4.72 4.89	Pu 6.18 4.82 101.8 10.96	Am 3.47 11.24	Cm 3.50 11.33	Bk 3.42 11.07	Cf 3.38 11.03	Es	Fm	Md	No

C. Densidades, en g/cm³, medidas a temperatura ambiente.

H																	He
Li 0.53	Be 1.85											B 2.46	C 2.27	N	O	F	Ne
Na 0.97	Mg 1.74											Al 2.70	Si 2.33	P 1.82	S 2.07	Cl	Ar
K 0.86	Ca 1.55	Sc 2.99	Ti 4.52	V 6.11	Cr 7.14	Mn 7.47	Fe 7.87	Co 8.90	Ni 8.91	Cu 8.92	Zn 7.14	Ga 5.91	Ge 5.32	As 5.72	Se 4.82	Br	Kr
Rb 1.53	Sr 2.63	Y 4.47	Zr 6.51	Nb 8.57	Mo 10.28	Tc 11.50	Ru 12.37	Rh 12.45	Pd 12.02	Ag 10.49	Cd 8.65	In 7.31	Sn 7.31	Sb 6.69	Te 6.24	I 4.93	Xe
Cs 1.88	Ba 3.51 (1)	Lu 9.84	Hf 13.31	Ta 16.65	W 19.25	Re 21.02	Os 22.61	Ir 22.65	Pt 21.45	Au 19.30	Hg	Tl 11.85	Pb 11.34	Bi 9.78	Po 9.20	At 6.40	Rn
Fr 2.90	Ra 5.50 (2)	Lr	Rf 17.00	Db 21.60	Sg 23.20	Bh 27.20	Hs 28.60	Mt 28.20	Ds 27.40	Rg 24.40	Cn 16.80	Uut 16.00	Fl 14.00	Uup 13.00	Lv 11.20	Uus 7.20	Uuo 5.70

(1) ➡	La 6.15	Ce 6.77	Pr 6.78	Nd 7.01	Pm 7.26	Sm 7.52	Eu 5.24	Gd 7.90	Tb 8.23	Dy 8.55	Ho 8.79	Er 9.07	Tm 9.32	Yb 6.90
(2) ➡	Ac 10.07	Th 11.72	Pa 15.37	U 19.05	Np 20.45	Pu 19.82	Am 13.67	Cm 13.51	Bk 14.78	Cf 15.10	Es 13.50	Fm	Md	No

D. Constantes físicas

Magnitud	Símbolo	Valor (S.I.)	Unidades (S.I.)
Velocidad de la luz	c	$2.997925 \cdot 10^{8}$	$m \cdot s^{-1}$
Permisividad del vacío	e_0	$8.85419 \cdot 10^{-12}$	$F \cdot m^{-1}$
Permeabilidad del vacío	μ_0	$1.25664 \cdot 10^{-6}$	$H \cdot m^{-1} = N \cdot A^{-2}$
Carga del electrón (valor absoluto)	e	$1.60219 \cdot 10^{-19}$	C
Constante de Planck	h	$6.62620 \cdot 10^{-34}$	$J \cdot s$
Masa del electrón en reposo	m_e	$9.10956 \cdot 10^{-31}$	kg
Magnetón de Bohr	μ_B	$9.27410 \cdot 10^{-24}$	$J \cdot T^{-1}$
Número de Avogadro	N_A	$6.02217 \cdot 10^{23}$	-
Unidad de masa atómica	uma	$1.66053 \cdot 10^{-27}$	kg
Constante de Bolztmann	k_B	$1.38062 \cdot 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
Constante de los gases	R	8.31447	$J \cdot K^{-1} mol^{-1}$
1 electrón-voltio	eV	$1.60219 \cdot 10^{-19}$	J

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

E. Configuraciones electrónicas

1er Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
1	H	Hidrógeno	1																			
2	He	Helio	2																			

2° Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
3	Li	Litio	2	1																		
4	Be	Berilio	2	2																		
5	B	Boro	2	2	1																	
6	C	Carbono	2	2	2																	
7	N	Nitrógeno	2	2	3																	
8	O	Oxígeno	2	2	4																	
9	F	Flúor	2	2	5																	
10	Ne	Neón	2	2	6																	

3er Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
11	Na	Sodio	2	2	6	1																
12	Mg	Magnesio	2	2	6	2																
13	Al	Aluminio	2	2	6	2	1															
14	Si	Silicio	2	2	6	2	2															
15	P	Fósforo	2	2	6	2	3															
16	S	Azufre	2	2	6	2	4															
17	Cl	Cloro	2	2	6	2	5															
18	Ar	Argón	2	2	6	2	6															

4° Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
19	K	Potasio	2	2	6	2	6	..	1													
20	Ca	Calcio	2	2	6	2	6	..	2													
21	Sc	Escandio	2	2	6	2	6	1	2													
22	Ti	Titanio	2	2	6	2	6	2	2													
23	V	Vanadio	2	2	6	2	6	3	2													
24	Cr	Cromo	2	2	6	2	6	5	1													
25	Mn	Manganeso	2	2	6	2	6	5	2													
26	Fe	Hierro	2	2	6	2	6	6	2													
27	Co	Cobalto	2	2	6	2	6	7	2													
28	Ni	Niquel	2	2	6	2	6	8	2													
29	Cu	Cobre	2	2	6	2	6	10	1													
30	Zn	Cinc	2	2	6	2	6	10	2													
31	Ga	Galio	2	2	6	2	6	10	2	1												
32	Ge	Germanio	2	2	6	2	6	10	2	2												
33	As	Arsénico	2	2	6	2	6	10	2	3												
34	Se	Selenio	2	2	6	2	6	10	2	4												
35	Br	Bromo	2	2	6	2	6	10	2	5												
36	Kr	Kriptón	2	2	6	2	6	10	2	6												

5° Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
37	Rb	Rubidio	2	2	6	2	6	10	2	6	..	..	1									
38	Sr	Estroncio	2	2	6	2	6	10	2	6	..	..	2									
39	Y	Ytrio	2	2	6	2	6	10	2	6	1	..	2									
40	Zr	Circonio	2	2	6	2	6	10	2	6	2	..	2									
41	Nb	Niobio	2	2	6	2	6	10	2	6	4	..	1									
42	Mo	Molibdeno	2	2	6	2	6	10	2	6	5	..	1									
43	Tc	Tecnecio	2	2	6	2	6	10	2	6	6	..	1									
44	Ru	Rutenio	2	2	6	2	6	10	2	6	7	..	1									
45	Rh	Rodio	2	2	6	2	6	10	2	6	8	..	1									
46	Pd	Paladio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	..									
47	Ag	Plata	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	1									
48	Cd	Cadmio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2									
49	In	Indio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	1								
50	Sn	Estaño	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	2								
51	Sb	Antimonio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	3								
52	Te	Teluro	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	4								
53	I	Yodo	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	5								
54	Xe	Xenón	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	6								

© Ediciones Paraninfo

6° Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
55	Cs	Cesio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	6	..	..	1					
56	Ba	Bario	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	6	..	..	2					
57	La	Lantano	2	2	6	2	6	10	2	6	10	..	2	6	1	..	2					
58	Ce	Cerio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	..	..	2					
59	Pr	Praseodimio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	..	..	2					
60	Nd	Neodimio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	..	..	2					
61	Pm	Prometio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	..	..	2					
62	Sm	Samario	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	..	..	2					
63	Eu	Europio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	..	..	2					
64	Gd	Gadolinio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	..	2					
65	Tb	Terbio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	..	..	2					
66	Dy	Disprosio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	..	..	2					
67	Ho	Holmio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	..	..	2					
68	Er	Erbio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	..	..	2					
69	Tm	Tulio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	..	..	2					
70	Yb	Yterbio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	..	..	2					
71	Lu	Lutecio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	..	2					
72	Hf	Hafnio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	..	2					
73	Ta	Tantalio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	..	2					
74	W	Wolframio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4	..	2					
75	Re	Renio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5	..	2					
76	Os	Osmio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	..	2					
77	Ir	Iridio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	..	2					
78	Pt	Platino	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	..	1					
79	Au	Oro	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	1					
80	Hg	Mercurio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2					
81	Tl	Talio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	1				
82	Pb	Plomo	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	2				
83	Bi	Bismuto	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	3				
84	Po	Polonio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	4				
85	At	Astato	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	5				
86	Rn	Radón	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	6				

7° Periodo

Número	Símbolo	Nombre	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p
87	Fr	Francio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	6	..	..	1	
88	Ra	Radio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	6	..	..	2	
89	Ac	Actinio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	6	1	..	2	
90	Th	Torio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	..	2	6	2	..	2	
91	Pa	Protactinio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	..	2	
92	U	Uranio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	..	2	
93	Np	Neptunio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	..	2	
94	Pu	Plutonio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6	..	..	2	
95	Am	Americio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	..	..	2	
96	Cm	Curio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	..	2	
97	Bk	Berkelio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6	..	..	2	
98	Cf	Californio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	..	..	2	
99	Es	Einsteinio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	..	..	2	
100	Fm	Fermio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	..	..	2	
101	Md	Mendelevio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	..	..	2	
102	No	Nobelio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	..	..	2	
103	Lr	Lawrencio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	..	2	
104	Rf	Rutherfordic	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	..	2	
105	Db	Dubnio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	..	2	
106	Sg	Seaborgio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	4	..	2	
107	Bh	Bohrio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	5	..	2	
108	Hs	Hassio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	6	..	2	
109	Mt	Meitnerio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	7	..	2	
110	Ds	Darmstadtio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	9	..	1	
111	Rg	Roentgenio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	1	
112	Cn	Copernicio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	
113	Uut	Ununtrio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	1
114	Fl	Flerovio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	2
115	Uup	Ununpentio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	3
116	Lv	Livermorio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	4
117	Uus	Ununseptio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	5
118	Uuo	Ununoctio	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10	..	2	6

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

F. Letras del alfabeto griego

Letra	Nombre
Α α	Alfa
Β β	Beta
Γ γ	Gamma
Δ δ	Delta
Ε ε	Épsilon
Ζ ζ	Dseta
Η η	Eta
Θ θ	Zeta
Ι ι	Iota
Κ κ	Kappa
Λ λ	Lambda
Μ μ	Mi
Ν ν	Ni
Ξ ξ	Xi
Ο ο	Ómicron
Π π	Pi
Ρ ρ	Rho
Σ σ ς	Sigma
Τ τ	Tau
Υ υ	Ípsilon
Φ φ	Fi
Χ χ	Ji
Ψ ψ	Psi
Ω ω	Omega

Ejercicios resueltos

Capítulo 2

Ejercicio resuelto 2.1

Calcule el porcentaje de enlace iónico de los compuestos NaCl y GaAs.
Datos: χ(Na) = 0.93, χ(Cl) = 3.16, χ(Ga) = 1.81 y χ(As) = 2.18.

De acuerdo con la Expresión (2.2) propuesta por Pauling, el porcentaje de enlace iónico se calcula mediante:

$$c_i(\text{NaCl}) = 100 \cdot \left[1 - \exp\left(-0.25 \cdot (3.16 - 0.93)^2\right)\right] = 71.15\ \%$$

$$c_i(\text{GaAs}) = 100 \cdot \left[1 - \exp\left(-0.25 \cdot (1.81 - 2.18)^2\right)\right] = 3.36\ \%$$

Así pues, el NaCl tiene un acentuado carácter iónico, mientras que el enlace del GaAs solo tendrá un ligero matiz de ionicidad (siendo claramente *covalente*).

Ejercicio resuelto 2.2

Calcule la distancia media entre las moléculas de un gas en condiciones normales.

Consideremos 1 mol de un gas (O_2, N_2, etc.), encerrado en recipiente en forma cúbica (la forma no es crítica, pero facilita el cálculo). El número de moléculas allí contenidas será igual al número de Avogadro ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$) y sabemos, por medidas experimentales, que a 0 °C y a 1 atmósfera de presión, 1 mol de cualquier gas ocupará un volumen de 22.4 L. Por tanto, la distancia promedio a la que se hallarán sus moléculas, d, puede calcularse a partir del volumen promedio que corresponde a cada molécula, esto es:

$$d \approx \sqrt[3]{\frac{22.4\ \text{L}}{N_A} \cdot \frac{10^{-3}\ \text{m}^3}{1\ \text{L}}} = 3.34\ \text{nm} = 33.4\ \text{Å}$$

Dicho valor resulta elevado si se compara con los valores de la distancia entre átomos de oxígeno sólido (1.81 Å) y líquido (2.8 Å), determinados experimentalmente.

Ejercicio resuelto 2.3

Dadas las direcciones cristalográficas $[\bar{1}11]$ y $[\bar{1}\bar{1}1]$ en un sistema cúbico, calcule:
(a) Su producto escalar.
(b) Su producto vectorial.
(c) El ángulo que forman.

(a) $[\bar{1}11] \cdot [\bar{1}\bar{1}1] = 1 - 1 + 1 = 1$

(b) $[\bar{1}11] \times [\bar{1}\bar{1}1] =$

$$= \begin{vmatrix} \vec{u}_1 & \vec{u}_2 & \vec{u}_3 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 1 \end{vmatrix} = (1+1)\vec{u}_1 - (-1+1)\vec{u}_2 + (1+1)\vec{u}_3 = 2\vec{u}_1 + 2\vec{u}_3 = [101]$$

(c) $[\bar{1}11] \cdot [\bar{1}\bar{1}1] = |\bar{1}11| \cdot |\bar{1}\bar{1}1| \cdot \cos\alpha =$

$$= \sqrt{(-1)^2 + (1)^2 + (1)^2} \cdot \sqrt{(-1)^2 + (-1)^2 + (1)^2} \cdot \cos\alpha =$$

$$= \sqrt{3} \cdot \sqrt{3} \cdot \cos\alpha = 3\cos\alpha$$

Como, por otro lado, a partir del apartado (a), $[\bar{1}11] \cdot [\bar{1}\bar{1}1] = 1$, se concluye, entonces, que $\cos\alpha = \frac{1}{3}$, por lo que $\alpha = 78.37°$.

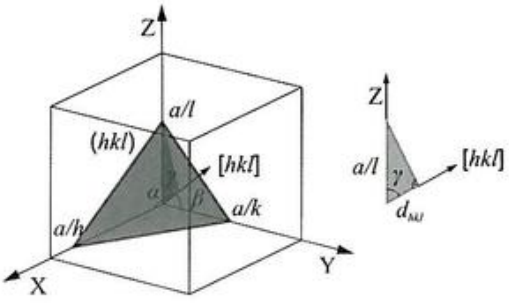
Ejercicio resuelto 2.4

Demuestre que, para una celdilla cúbica, la distancia del origen a un plano de índices ($h\ k\ l$) se calcula según la Expresión (2.5).

Consideremos una celdilla cúbica en la que se ha representado el plano de índices ($h\ k\ l$) y la dirección [$h\ k\ l$], per-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

pendicular al mismo. La dirección forma con los ejes de la celdilla los ángulos α, β y γ. Si los índices del plano son h, k y l, esto querrá decir que las intersecciones del plano, o de uno paralelo a él, con los ejes, deberán ser: a/h, a/k y a/l, respectivamente.



El segmento discontinuo de la línea perpendicular al plano representa la distancia del origen a dicho plano, que denotaremos como d_{hkl}. Esta distancia se puede calcular como:

$$d_{hkl} = \left(\frac{a}{h}\right)\cos\alpha = \left(\frac{a}{k}\right)\cos\beta = \left(\frac{a}{l}\right)\cos\gamma$$

Por geometría sabemos que la suma de los cuadrados de los cosenos directores resulta igual a la unidad, esto es, que $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$, por lo que:

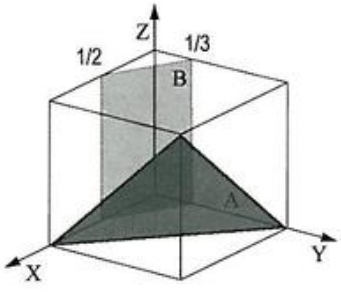
$$d_{hkl}^2 \cdot \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = 1$$

de donde finalmente,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Ejercicio resuelto 2.5

(a) Determine los índices de Miller de los planos A y B mostrados en la celdilla cúbica unidad de la figura adjunta.

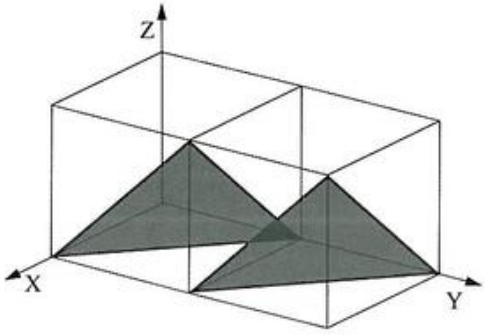


(b) Usando una o varias celdillas cúbicas, dibuje al menos otro plano vecino que tenga exactamente la misma designación de Miller que el plano A.

(c) Calcule la distancia mínima de separación entre los diversos planos A en función de *a* (el parámetro de red).

(a) Plano A: cortes con los ejes: 1, 1, -1→ índices $(11\bar{1})$
Plano B: cortes con los ejes: ½, ⅓ , ∞ → índices (230)

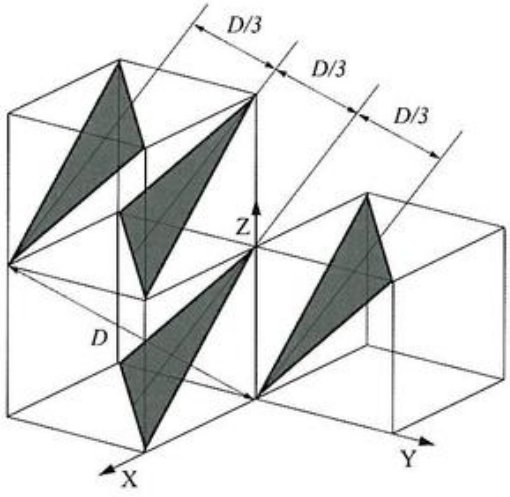
(b)



(c) $d = \dfrac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \dfrac{a}{\sqrt{1+1+1}} = \dfrac{\sqrt{3}a}{3}$

Gráficamente, la diagonal principal del cubo es $D = \sqrt{3}a$ y como la distancia entre planos es $d = D/3$, tendremos que:

$$\frac{D}{3} = \frac{\sqrt{3}a}{3}$$



Ejercicio resuelto 2.6

Estime la distancia entre átomos en un cristal metálico de masa atómica M y densidad δ.

En primera aproximación, una forma de abordar la cuestión es suponer que los átomos están dispuestos siguiendo un ordenamiento cúbico simple (el más sencillo de todos), con celdilla unidad de lado a.

Por definición, en un volumen molar del material (=M/δ) existirá el número de Avogadro (N_A) de sus átomos constituyentes (N_A), por lo tanto, el volumen por átomo se calculará como M/(δN_A). Como además, este volumen debe ser igual a a^3 (ya que la celdilla CS contiene un único átomo), se tendrá entonces que:

$$a = \left(M/\left(\delta N_A\right)\right)^{\frac{1}{3}}$$

Para el cobre, por ejemplo, M = 63.55 g/mol y δ = 8.93 g/cm^3, para el aluminio, en cambio, M = 26.98 g/mol y δ = 2.70 g/cm^3 (no importa, en el marco de esta tosca aproximación, que ninguno de ellos cristalice siguiendo el patrón cúbico simple; se trata solo de una estimación). Así pues, como valores de un imaginario metal «genérico» podemos tomar valores medios y adoptar que M = 45 g/mol y δ = 6 g/cm^3. Sustituyendo estos valores en la expresión de a, se obtiene que a = 0.23 nm. Así pues, podríamos concluir que las distancias interatómicas para los metales deberían rondar los 0.2 nm.

Ejercicio resuelto 2.7

Para la estructura cúbica simple (CS), calcule:

(a) El número de átomos de la celdilla unidad.

(b) La fracción de empaquetamiento.

(c) El número de coordinación.

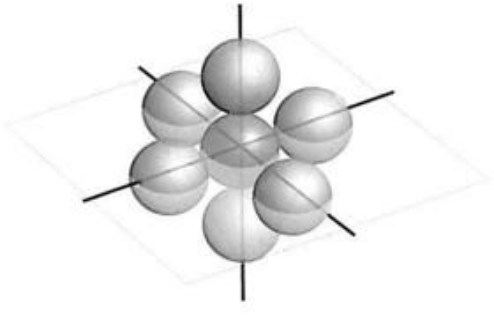
(d) La fracción de empaquetamiento superficial del plano (100).

(a) $n = \frac{1}{8} \times 8 = 1$ átomo/celdilla.

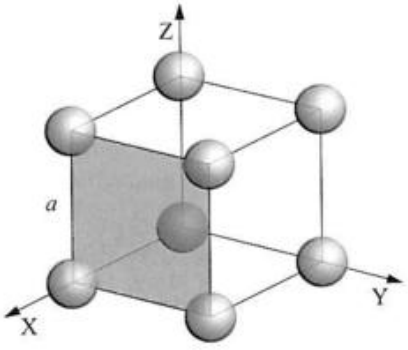
(b) Teniendo presente que en esta estructura $a = 2r$:

$$f_V = \frac{1\cdot\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{a^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{(2r)^3} = \frac{4\pi r^3}{3\cdot 8\cdot r^3} = \frac{\pi}{6} \simeq 0.52 = 52\ \%$$

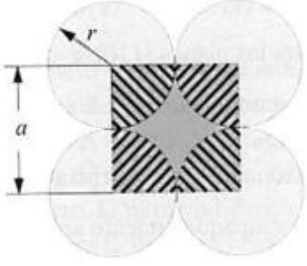
(c) Tal como se observa en la figura, cada átomo tiene 6 primeros vecinos, por lo que su número de coordinación es 6.



(d) El plano (100) es el representado en la figura:



Considerando el tamaño, a escala, de sus respectivos átomos, el plano a considerar será:



Por lo que, la fracción de empaquetamiento superficial se calculará como:

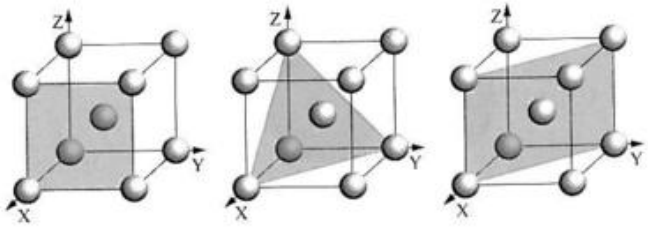
$$f_{(100)} = \frac{\left(\frac{1}{4}\times 4\right)\cdot\left(\pi r^2\right)}{a^2} = \frac{\pi r^2}{(2r)^2} = \frac{\pi}{4} \simeq 0.79 = 79\ \%$$

Capítulo 3

Ejercicio resuelto 3.1

Compruebe que en la estructura CCI los planos con mayor fracción de empaquetamiento superficial atómico son los de la familia {110}.

Analizaremos los planos de las familias {100}, {111} y {110}.



Para los planos {100} se cumple que:

- Número de átomos = $\frac{1}{4} \times 4 = 1$
- Área = a^2
- Concentración atómica superficial = $1/a^2$

© Ediciones Paraninfo

- Fracción de empaquetamiento atómico superficial =

$$\frac{\pi r^2}{a^2} = \frac{\pi r^2}{\left(4r/\sqrt{3}\right)^2} = \frac{3\pi}{16} \approx 0.59$$

Para los planos {111} se cumple que:

- Número de átomos = $\frac{1}{6} \times 3 = \frac{1}{2}$
- Área = $\frac{1}{2} \times$ base $\times$ altura $= \frac{1}{2} \times \sqrt{2}a \times \sqrt{\frac{3}{2}}a = \sqrt{3}\,a^2/2$
- Concentración atómica superficial = $1/\left(\sqrt{3}a^2\right) \simeq 0.58/a^2$
- Fracción de empaquetamiento atómico superficial =

$$\frac{\pi r^2}{\sqrt{3}a^2} = \frac{\pi r^2}{\sqrt{3}\left(4r/\sqrt{3}\right)^2} = \frac{3\pi}{16\sqrt{3}} \approx 0.34$$

Y, finalmente, para los planos {110} se cumple que:

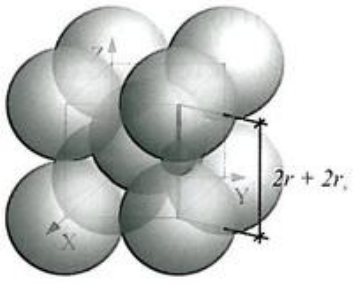
- Número de átomos = $\frac{1}{4} \times 4 + 1 \times 1 = 2$
- Área = $a\sqrt{2a} = \sqrt{2a^2}$
- Concentración atómica superficial = $\dfrac{\sqrt{2}}{a^2} \simeq 1.41/a^2$
- Fracción de empaquetamiento atómico superficial =

$$\frac{\sqrt{2}\pi r^2}{a^2} = \frac{\sqrt{2}\pi r^2}{\left(4r/\sqrt{3}\right)^2} = \frac{3\sqrt{2}\pi}{16} \approx 0.83$$

Se concluye, por tanto, que en la estructura CCI, los planos más densamente empaquetados son los {110}.

Ejercicio resuelto 3.2

Calcule el valor del radio máximo de un átomo que pueda alojarse en el interior de un I.O. de una estructura CCI, sin causar distorsión alguna. Expréselo en función del radio del átomo anfitrión, *r*.



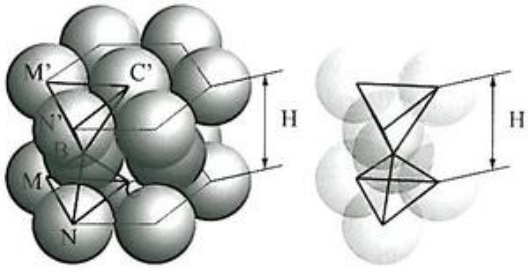
En la estructura CCI, los I.O. se sitúan, además de en los centros de las caras, en la mitad de las aristas del cubo. Como en esta estructura, $a = 4r/\sqrt{3}$, y de acuerdo con la figura debería cumplirse que $a = 2r + 2r_s$, siendo r_s el radio del átomo de soluto, igualando ambas expresiones de a, se obtiene:

$$\frac{4r}{\sqrt{3}} = 2r + 2r_s \quad \Rightarrow \quad r_s = \tfrac{1}{2}\left(\frac{4}{\sqrt{3}} - 2\right)r \simeq 0.155r$$

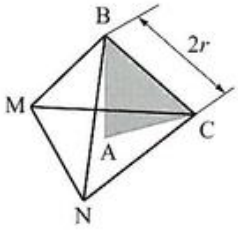
Ejercicio resuelto 3.3

Demuestre la Expresión (3.4).

El cálculo de la altura de la celdilla unidad HC no es inmediato. Una atenta mirada a la celdilla HC nos convencerá de que si unimos los centros de las esferas *MNBC* y *M'N'BC'* entre sí y con la esfera del centro, obtenemos dos tetraedros unidos por un vértice, tal como se muestra en la figura:



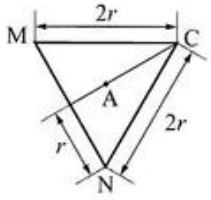
Así pues, la altura de la celdilla unidad, *c*, es precisamente el doble de la altura de cualquiera de dichos tetraedros. Para calcular *c*, hemos de conocer previamente la altura de un tetraedro de lado $2r$ (vea la figura siguiente).



Esto es fácil, si se recurre al teorema de Pitágoras:

$$\overline{AB} = \sqrt{4r^2 - \overline{AC}^2}$$

Lo que nos obliga a calcular $\overline{AC}$, que es 2/3 de la altura del triángulo de la base (vea la figura).



De la figura, se deduce que $\overline{AC} = \frac{2}{3}\sqrt{4r^2 - r^2} = \frac{2}{3}\sqrt{3}\,r$, lo que llevado a la expresión de $\overline{AB}$, nos da:

$$\overline{AB} = \sqrt{4r^2 - \left(\tfrac{2}{3}\sqrt{3}\,r\right)^2} = \sqrt{\frac{8r^2}{3}} = \frac{2\sqrt{6}}{3}r$$

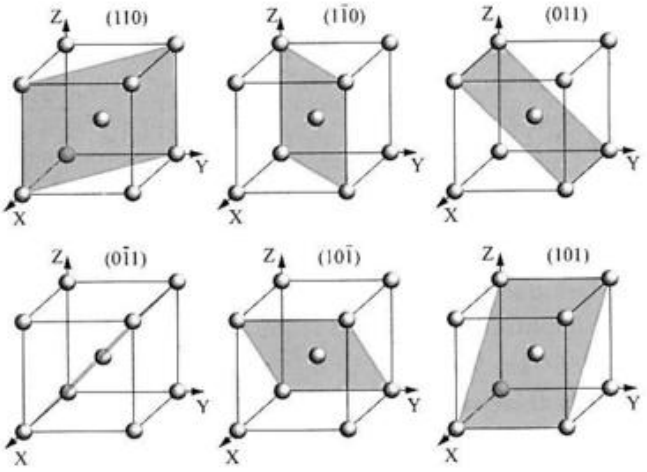
Y como la altura de la celdilla unidad, c, es igual a $2\overline{AB}$, y $a = 2r$, obtenemos, finalmente, que:

$$c = 2\cdot\overline{AB} = \frac{4\sqrt{6}}{3}r = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$$

Ejercicio resuelto 3.4

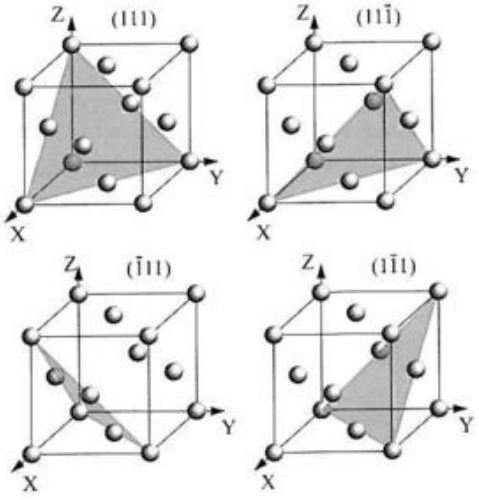
Dibuje en diferentes celdillas unidad y nombre los diferentes miembros de la familia de planos equivalentes {110} en la estructura CCI, y los de la familia de planos {111} en la estructura CCC.

Para la estructura CCI:



Así pues, en la CCI la familia {110} incluye 6 miembros (cada uno de los cuales incluye a todos sus paralelos, pero que solo se contabilizan una vez).

En cambio, para la estructura CCC, la familia {111} incluye solo 4 miembros, a saber:



Ejercicio resuelto 3.5

(a) Simplifique la Expresión (3.5) para las soluciones sólidas diluidas.

(b) Con la expresión obtenida y sabiendo que la solubilidad del carbono en Fe-α (hierro con estructura CCI) es del 0.0218 % (en masa) a la temperatura de 723 °C, estime el valor de la solubilidad a 400 °C.

Datos: M(C) = 12.01 g/mol y M(Fe) = 55.85 g/mol.

(a) Para una solución diluida $x \to 0$, y con ello $(2x - 1) \to 1$ y $\ln(x/(1 - x)) \to \ln(x)$, de modo que la Expresión (3.5) se simplifica a:

$$-1 = \frac{RT}{\Omega}\ln(x) \;\Rightarrow\; \ln(x) = -\frac{\Omega}{RT}$$

(b) Para estimar el nuevo valor de la solubilidad hay que trasladar el valor facilitado por el enunciado del 0.0218 %, expresado en masa, a fracción molar. Dicho valor significa que en cada 100 g de solución sólida, 0.0218 g serán de C y el resto, de hierro. El número de moles de ambas especies puede calcularse fácilmente como:

$$n_C = 0.0218\,\text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{12.01\,\text{g}} = 1.815\cdot10^{-3}\ \text{moles de C}$$

$$n_{Fe} = (100 - 0.0218)\,\text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{55.85\,\text{g}} = 1.790\ \text{moles de Fe}$$

por lo que la fracción molar de carbono, x, será:

$$x = \frac{n_C}{n_C + n_{Fe}} = \frac{1.815\cdot10^{-3}}{1.815\cdot10^{-3} + 1.790} = 1.013\cdot10^{-3}$$

Sustituyendo ahora en la expresión del apartado (a), tras tomar logaritmos en ambos miembros, se llega a que:

$$\ln\left(1.013\cdot10^{-3}\right) = \frac{-\Omega}{8.31\,\text{J(K}\cdot\text{mol)}^{-1}\cdot 996\,\text{K}} \Rightarrow$$

$$\Omega = 57\,066.92\ \text{J/mol}$$

A la temperatura de 673 K, la solubilidad será de:

$$x = \exp\left(\frac{-57\,066.92\ \text{J/mol}}{8.31\,\text{J/(K}\cdot\text{mol)}\cdot 673\,\text{K}}\right) = 3.702\cdot10^{-5}$$

lo que expresado en porcentaje en masa, resulta ser:

$$C = 100\cdot\frac{\left(3.702\cdot10^{-5}\right)\cdot(12.01)}{\left(3.702\cdot10^{-5}\right)\cdot(12.01) + \left(1 - 3.708\cdot10^{-5}\right)\cdot(55.85)} =$$

$$= 7.961\cdot10^{-4}\ \%$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 3.6

En la siguiente tabla, se reúne información sobre diferentes elementos a temperatura ambiente. Indique cuáles de ellos pueden formar con el cobre:

(a) solución sólida intersticial.

(b) solución sólida sustitutiva con solubilidad total

(c) solución sólida sustitutiva con solubilidad parcial.

Elemento	Radio atómico (Å)	Estructura cristalina	Electro-negatividad	Valencia
Al	1.43	CCC	1.6	3+
Au	1.44	CCC	2.5	1+
B	0.88	Trigonal	2	3-
C	0.77	Diamante	2.6	4-
Co	1.25	HC	1.9	2+
Cr	1.29	CCI	1.7	3+
Cu	1.28	CCC	1.9	1+
Fe	1.26	CCI	1.8	2+
H	0.46	-	2.2	1+
O	0.66	-	3.4	2-
Ni	1.25	CCC	1.9	2+
Pt	1.37	CCC	2.3	2+
Zn	1.38	HC	1.7	2+

Comenzaremos añadiendo cuatro columnas a la tabla del enunciado, en donde se exponen las discrepancias de radios con relación al cobre (Δ), la coincidencia o no de la estructura cristalina, la diferencia de electronegatividades entre el soluto (s) y el disolvente (d) $(\Delta\chi = \chi_s - \chi_d)$ y la diferencia de valencias entre ambos $(\Delta v = v_s - v_d)$.

Elemento	Δ (%)	¿Estructuras iguales?	$\Delta\chi$	Δv
Al	11.719	sí	-0.3	2
Au	12.500	sí	0.6	0
B	31.250	no	0.1	-4
C	39.844	no	0.7	-5
Co	2.344	no	0	1
Cr	0.781	no	-0.2	2
Cu	0.000			
Fe	1.563	no	-0.1	1
H	64.063	no	0.3	0
O	48.438	no	1.5	-3
Ni	2.344	sí	0	1
Pt	7.031	sí	0.4	1
Zn	7.812	no	-0.2	1

donde la discrepancia de radios se ha calculado a través de la expresión:

$$\Delta = 100 \cdot \frac{|r_{Cu} - r_X|}{r_{Cu}}$$

(a) A la vista de estos resultados es fácil señalar cuáles de los elementos pueden formar SSI con el Cu. Convendremos que son todos aquellos con radios atómicos muy pequeños, y con una discrepancia de radios, respecto al átomo de Cu, superior al 15%. Por tamaños, los 4 elementos más pequeños de la lista son: el B, C, H y O. Y para ellos las discrepancias resultan ser 31.25%, 39.84%, 64.06% y 48.43%, respectivamente. Como en todos los casos son muy superiores al 15%, concluimos que todos esos elementos se incorporarán intersticialmente en la estructura del Cu. Del resto de los elementos, por el momento, solo podemos decir que podrían formar soluciones sólidas sustitutivas con el Cu.

(b) Para que exista solubilidad sustitutiva total deben cumplirse los siguientes requisitos (reglas de Hume-Rothery):

1) la discrepancia de radios atómicos debería ser inferior al 15%,
2) las redes cristalinas deberían ser las mismas,
3) la diferencia de electronegatividades debería ser lo menor posible, y
4) la diferencia de valencias debería ser cero (en caso contrario, preferiblemente que la valencia del soluto sea mayor que la del disolvente).

De la lista habría que descartar aquellos que tienen diferente tipo de red

Al Au ~~Co~~ ~~Cr~~ ~~Fe~~ Ni Pt ~~Zn~~

De la lista restante, no pueden descartarse ningún elemento porque sus diferencias de electronegatividades $(\Delta\chi)$ sean muy grandes (en todos los casos resulta ser inferior a la unidad).

Sí debemos descartar al Al por tener una alta diferencia de valencia $(\Delta v = 2)$:

~~Al~~ Au ~~Co~~ ~~Cr~~ ~~Fe~~ Ni Pt ~~Zn~~

Así pues, los únicos elementos que, en principio, podrían tener solubilidad total con el Cu son el Au, Ni y Pt.

Para los sistemas Cu-Au y Cu-Pt, la diferencia de electronegatividades es $\Delta\chi = 0.6$ y $\Delta\chi = 0.4$, valores bajos, aunque no nulos, por lo que es muy posible que exista cierta tendencia a la formación de fases ordenadas. Para el sistema Cu-Ni, sin embargo, $\Delta\chi = 0$, por lo que no cabría esperar dicho efecto.

(c) La solubilidad parcial será posible entre los elementos que antes habíamos descartado, esto es:

Al Au Co Cr Fe Ni Pt Zn

Los sistemas que deberían tener las solubilidades más restringidas deberían ser: Al-Cu, Cr-Cu y Fe-Cu.

Ejercicio resuelto 3.7

Calcule el parámetro reticular de una SSS de Cu-Au con el 15% atómico de Au. Tenga en cuenta que Cu y el Au presentan, a temperatura ambiente, una estructura CCC. Datos: *r* (Cu)= 0.128 nm y *r* (Au)= 0.144 nm.

Como en la CCC, $a = 4r/\sqrt{2}$, tendremos que los parámetros reticulares del Cu y del Au valdrán:

$$a(\text{Cu}) = \left(4/\sqrt{2}\right)\cdot 0.13\ \text{nm} = 0.362\ \text{nm}$$

$$a(\text{Au}) = \left(4/\sqrt{2}\right)\cdot 0.144\ \text{nm} = 0.407\ \text{nm}$$

Por lo que el correspondiente a la SSS será, de acuerdo con la Expresión (3.6):

$$a_{sss} = 0.15\cdot 0.407\ \text{nm} + (1-0.15)\cdot 0.362\ \text{nm} = 0.368\ \text{nm}$$

Ejercicio resuelto 3.8

Una solución sólida formada con los elementos *A* (disolvente) y *B* (soluto) tiene una composición del *c*% (en masa) de *B*. Si las densidades de los elementos constituyentes son δ_A y δ_B, respectivamente, calcule la densidad de la solución sólida suponiendo que el mecanismo de disolución es sustitucional, y despreciando el cambio en el parámetro de red. Suponga conocidas las masas molares de *A* y *B* ($\mathbf{M}_A$, $\mathbf{M}_B$).

(Para evitar confusiones, en este ejercicio denominaremos al número de Avogadro N_{AV}, y no N_A, como es y será el criterio habitual).

En 100 g de solución, *c* g serán de *B* y (100 – *c*) g serán de *A*. El número de átomos de *A* (en los 100 g) se calculará como:

$$N_A = (100-c)\,\text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{\text{M}_A\ \text{g}}\cdot\frac{N_{AV}\ \textit{átomos}}{1\ \text{mol}} = \frac{(100-c)}{\text{M}_A}N_{AV}\ \textit{átomos de A}$$

y el de *B* será

$$N_B = c\ \text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{\text{M}_B\ \text{g}}\cdot\frac{N_{AV}\ \textit{átomos}}{1\ \text{mol}} = \frac{c}{\text{M}_A}N_{AV}\ \textit{átomos de B}$$

El volumen que ocupan los N_A átomos de *A* (*disolvente*) se calculará como:

$$V_A = (100-c)\,\text{g}\cdot\frac{1\ \text{cm}^3}{\delta_A\ \text{g}} = \left(\frac{100-c}{\delta_A}\right)\text{cm}^3$$

Así pues, la concentración atómica del disolvente puro habría de ser la siguiente:

$$[A] = \frac{N_A}{V_A} = \frac{(100-c)N_{AV}/\text{M}_A\ \textit{átomos de A}}{(100-c)/\delta_A\ \text{cm}^3} = \left(\frac{\delta_A N_{AV}}{\text{M}_A}\right)\textit{átomos de A/cm}^3$$

Pero lo que tenemos no es disolvente puro, si no una solución sólida. Si el mecanismo fuera *sustitutivo*, entonces, asumiendo la Expresión (3.7), podríamos decir que

$$[SSS] \simeq \left(\delta_A N_{AV}/\text{M}_A\right)\ \textit{átomos/cm}^3$$

(Nótese que ahora nos referimos a átomos genéricos, y no solo a átomos de *A*). Con esto, el volumen que ocuparían 100 g de solución (conteniendo $N_A + N_B$ átomos) se calcularía como:

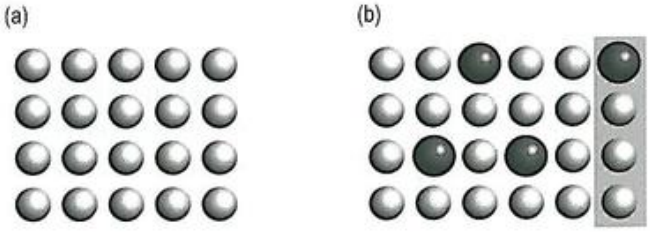
$$V_{SSS} = \frac{1\ \text{cm}^3}{[SSS]\,\textit{átomos}}\left(N_A + N_B\right)\textit{átomos} = \frac{(100-c)+c\text{M}_A/\text{M}_B}{\delta_A}\text{cm}^3$$

Por lo que, finalmente, la densidad de la solución resultaría ser:

$$\delta_{SSS} = \frac{100\ \text{g}}{V_{SSS}\ \text{cm}^3} = \left[\frac{100}{100+c\left(\text{M}_A/\text{M}_B - 1\right)}\right]\delta_A\ \text{g/cm}^3$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Reflexione con ayuda de la siguiente figura:



(a) N_A átomos de A ocupan un volumen V_A (aquí $N_A = 20$). (b) N_A átomos de A y N_B átomos sustituyentes de B ocupan un volumen mayor que V_A, pero el número de átomos por unidad de volumen, o sea, la concentración, sigue siendo la misma que en (a) (aquí $N_A = 20$ y $N_B = 4$).

Ejercicio resuelto 3.9

Una solución sólida formada con los elementos *A* (disolvente) y *B* (soluto) tiene una composición del *c*% (en masa) de *B*. Si las densidades de los elementos constituyentes son δ_A y δ_B, respectivamente, calcule la densidad de la solución sólida suponiendo que el mecanismo de disolución es intersticial, y despreciando el cambio en el parámetro de red.Compare el resultado con el obtenido en el Ejercicio resuelto 3.8. Suponga conocidas las masas molares de *A* y *B* (M_A, M_B).

El problema planteado es similar al Ejercicio resuelto 3.6, pero suponiendo que el mecanismo es intersticial. La clave ahora consiste en suponer que el volumen de la SSI es igual al volumen del disolvente, esto es,

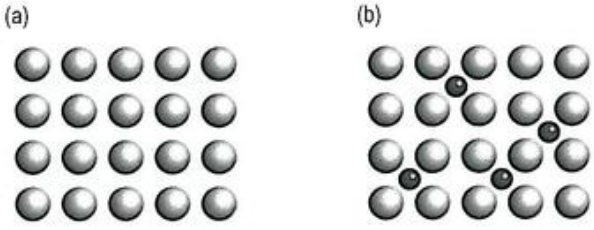
$$V_{SSI} \cong V_A \text{ cm}^3$$

Dada la composición que fija el enunciado, el volumen que ocuparían los átomos de A sería igual a

$$V_A = (100-c)\,\text{g}\cdot\frac{1\,\text{cm}^3}{\delta_A\,\text{g}} = \left(\frac{100-c}{\delta_A}\right)\text{cm}^3$$

y la densidad

$$\delta_{SSI} = \frac{100\,\text{g}}{V_A\,\text{cm}^3} = \left(\frac{100}{100-c}\right)\delta_A\ \text{g/cm}^3$$



(a) N_A átomos de A ocupan un volumen V_A (aquí $N_A = 20$). (b) N_A átomos de A y N_B átomos intersticiales de B ocupan un volumen prácticamente igual al de (a) (aquí $N_A = 20$ y $N_B = 4$).

Comparando con el resultado obtenido en el Ejercicio resuelto 3.6, se concluye que $\delta_{SSS} < \delta_{SSI}$. En efecto, si

$$\delta_{SSS} < \delta_{SSI} \Rightarrow \left[\frac{100}{100+c\left(M_A/M_B-1\right)}\right]\delta_A < \left(\frac{100}{100-c}\right)\delta_A$$

por lo que

$$-c < \left(\frac{M_A}{M_B}-1\right)c \quad\Rightarrow\quad -1 < \frac{M_A}{M_B}-1 \Rightarrow \quad 0 < \frac{M_A}{M_B}$$

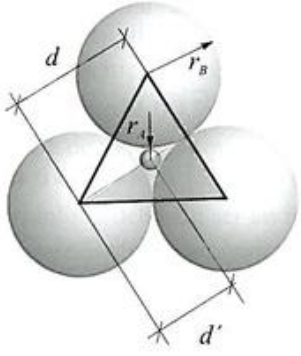
lo cual se cumple siempre.

Capítulo 4

Ejercicio resuelto 4.1

Calcule los valores límites de la relación de radios para las coordinaciones: (a) triangular, (b) tetraédrica, (c) octaédrica y (d) cúbica.

(a) Triangular



Aplicando el teorema de Pitágoras, sobre el triángulo marcado, se obtiene:

$$4r_B^2 = r_B^2 + d^2 \Rightarrow d^2 = 3r_B^2 \Rightarrow d = \sqrt{3}\,r_B$$

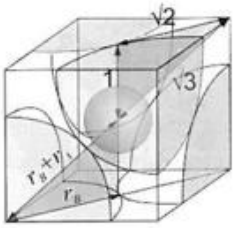
Por otro lado:

$$d' = (2/3)d = (2/3)\left(\sqrt{3}\,r_B\right) = r_B + r_A$$

Por lo que, finalmente, $r_A/r_B = 2\sqrt{3}/3 - 1 = 0.155$

(b) Tetraédrica

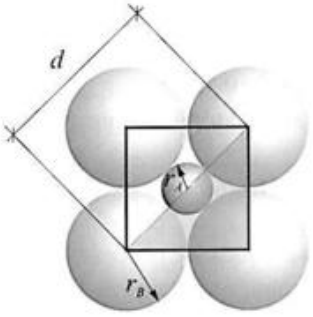
Suponiendo un cubo de lado igual a 2 unidades y considerando los dos triángulos indicados en la figura:



se desprende que $(r_B + r_A)/r_B = \sqrt{3/2}$

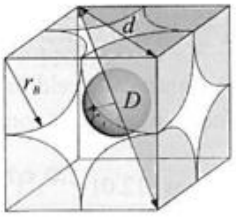
Por lo que, $r_A/r_B = \sqrt{3/2} - 1 = 0.255$

(c) Cúbica



A partir del triángulo marcado, $d^2 = 4r_B^2 + 4r_B^2 = 8r_B^2$, y de aquí que $d = 2\sqrt{2}\,r_B$, y como, además, $d = 2r_B + 2r_A$, igualando las dos expresiones de d, se obtiene que $r_A/r_B = \sqrt{2} - 1 = 0.414$.

(d) Octaédrica



A partir del triángulo marcado en la cara del cubo, $d^2 = 4r_B^2 + 4r_B^2 = 8r_B^2$, y de aquí que $d = 2\sqrt{2}\,r_B$.

Por otro lado, a partir del triángulo marcado sobre el plano $(1\bar{1}0)$, $D^2 = d^2 + (2r_B)^2$, y de aquí que $D^2 = (2\sqrt{2}\,r_B)^2 + 4r_B^2 = 12r_B^2$, de donde $D = 2\sqrt{3}\,r_B$.

Como, además, $D = 2r_B + 2r_A$, igualando las dos expresiones de D, se obtiene, finalmente, que

$$r_A/r_B = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

Ejercicio resuelto 4.2

Calcule el porcentaje de ionicidad del enlace y el tipo de coordinación de los siguientes compuestos:
(a) BeS, (b) LiBr.
Datos: $r(Be^{2+}) = 0.031$ nm, $r(S^{2-}) = 0.184$ nm, $r(Li^+) = 0.060$ nm, $r(Br) = 0.195$ nm, $\chi(Be) = 1.57$, $\chi(S) = 2.57$, $\chi(Li) = 0.98$ y $\chi(Br) = 2.96$.

(a) De acuerdo con la Expresión (2.2), el porcentaje de ionicidad del BeS:

$$c_i = 100 \cdot \left[1 - \exp\left(-0.25 \cdot (2.57 - 1.57)^2\right)\right] \approx 22\,\%$$

Y para el LiBr:

$$c_i = 100 \cdot \left[1 - \exp\left(-0.25 \cdot (2.96 - 0.98)^2\right)\right] \approx 62.5\,\%$$

(b) La relación de radios para el BeS será $r_{catión}/r_{anión} = 0.031/0.184 = 0.17$. Como $0.155 < 0.17 < 0.225$, la coordinación debería ser triangular ($Z = 3$). Sin embargo, la coordinación observada es 4 (tetraédrica). El fallo de la predicción se justifica aquí, fácilmente, por el bajo índice de ionicidad que posee el enlace.

Para el LiBr, la relación de radios se calcula como $r_{catión}/r_{anión} = 0.060/0.195 = 0.31$. Como se cumple que $0.225 < 0.31 < 0.414$, la coordinación debería ser tetraédrica ($Z = 4$), sin embargo, la coordinación observada es octaédrica, por lo que de nuevo la predicción falla, y ni siquiera podemos achacarlo ahora a la naturaleza poco iónica de su enlace, del 62.5 % (piénsese que el NaCl, un compuesto iónico tomado siempre de ejemplo, posee según la misma fórmula una ionicidad mayor, pero no mucho mayor; igual al 71.2 %). Sencillamente, nuestras predicciones fallan y no resulta fácil encontrar argumentos sencillos que logren explicar las discrepancias.

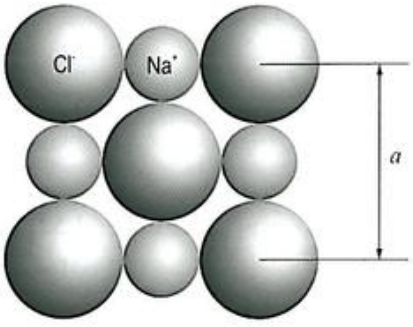
Ejercicio resuelto 4.3

Para la estructura cristalina del NaCl, calcule:
(a) La densidad teórica.
(b) La concentración atómica lineal de (i) iones sodio, y (ii) iones cloruro, expresada en iones por nanómetro, a lo largo de las direcciones ⟨110⟩.
Datos: $r(Na^+) = 0.095$ nm, $r(Cl^-) = 0.181$ nm, M(Na) = 22.99 g/mol, M(Cl) = 35.45 g/mol y $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(a) A la vista de la figura, dado que los iones de signo contrario «se tocan» a lo largo de la arista de la celdilla cúbica, el parámetro reticular se calculará como:

$$a = 2\left(r_{Na^+} + r_{Cl^-}\right) = 2\cdot(0.095 + 0.181)\ \text{nm} = 0.552\ \text{nm}$$



El volumen de la celdilla, será pues:

$$V_c = a^3 = 1.682\cdot 10^{-22}\ \text{cm}^3$$

Por otro lado, dado que cada celdilla contiene 4 iones Na^+ y 4 iones Cl^-, su masa (expresada en gramos) se calculará como:

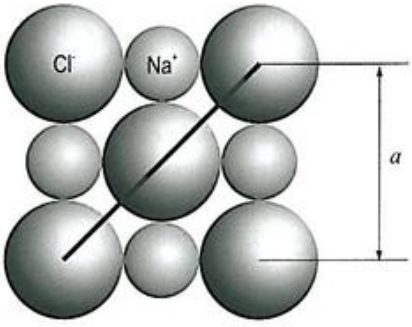
$$M_c = \left(4\frac{iones\ Na^+}{celdilla}\cdot 22.99\frac{\text{g}}{\text{mol}} + 4\frac{iones\ Cl^-}{celdilla}\cdot 35.45\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\cdot$$

$$\cdot\frac{1\ \text{mol}}{N_A\ iones} = 3.882\cdot 10^{-22}\ \text{g}/celdilla$$

Por lo que, finalmente, la densidad teórica resultará ser:

$$\delta_{teórica} = \frac{M_c}{V_c} = \frac{3.882\cdot 10^{-22}\ \text{g}/celdilla}{1.682\cdot 10^{-22}\ \text{cm}^3/celdilla} = 2.31\ \text{g/cm}^3$$

(b) La familia de direcciones equivalentes ⟨110⟩ representa a las diagonales de las caras de la celdilla cúbica. Dichas diagonales tienen una longitud igual a $\sqrt{2}\,a = 0.781$ nm y tal como se puede comprobar en la figura siguiente, a lo largo de una de ellas se distribuyen un total de $\frac{1}{2} + 1 + \frac{1}{2} = 2$ iones Cl^-. Por tanto, la concentración atómica lineal será de:



$$\left[Cl^-\right]_{\langle 110\rangle} = \frac{2\ iones\ Cl^-}{0.781\ \text{nm}} = 2.56\ iones\ Cl^-/\text{nm}$$

Como las posiciones de los iones Cl^- y Na^+ son completamente intercambiables, se concluye que también

$$\left[Na^+\right]_{\langle 110\rangle} = \frac{2\ iones\ Na^+}{0.781\ \text{nm}} = 2.56\ iones\ Na^+/\text{nm}$$

Ejercicio resuelto 4.4

Para la estructura cristalina del diamante, calcule:

(a) La densidad teórica (en g/cm³), sabiendo que la distancia C–C es de 0.154 nm.

(b) La concentración atómica superficial (en át./nm²) del plano (111).

Dato: M(C) = 12.01 g/mol.

(a) La forma más rápida de proceder es considerar que la disposición atómica a lo largo de la diagonal principal de la celdilla es la mostrada en la Figura 4.9.

Y como la longitud de la diagonal principal del cubo mide $\sqrt{3}\,a$ y en ella caben 8 radios atómicos, o sea 4 distancias C–C, entonces $\sqrt{3}\,a = 8r = 4d_{CC}$, y de aquí, es posible conocer el valor de la arista de la celdilla, $a = 0.356\ \text{nm} = 3.56\cdot 10^{-8}$ cm.

Por tanto, el volumen de la celdilla resulta:

$$V_c = a^3 = (3.56\cdot 10^{-8})^3 = 4.51\cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

Por otro lado, como cada celdilla contiene 8 átomos de carbono, su masa se calculará como:

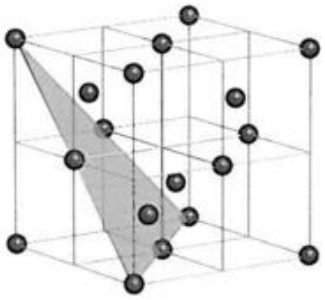
$$M_c = 8\frac{átomos}{celdilla}\cdot\frac{12.01\ \text{g}}{1\ \text{mol}}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{N_A\ átomos} =$$

$$= 1.595\cdot 10^{-22}\ \text{g}/celdilla$$

por lo que la densidad teórica resultará

$$\delta_{teórica} = \frac{M_C}{V_C} = \frac{1.595\cdot 10^{-22}\ \text{g}}{4.51\cdot 10^{-23}\ \text{cm}^3} = 3.54\ \text{g/cm}^3$$

(b) En la figura siguiente se ha representado el plano (111) en la celdilla del diamante.



La observación cuidadosa de la estructura del diamante revela que ninguno de los centros de los 4 átomos interiores son interceptados por el plano (111). De hecho, la disposición de los átomos en este plano resulta idéntica a la de la estructura CCC, aunque, ahora los átomos situados a lo largo de las direcciones [110] no se tocan entre sí, como sucedía entonces. El número de átomos interceptados por el triángulo dibujado en la figura, será, por tanto, de $\frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{2} \times 3 = 2$ átomos en total. Queda ahora calcular el área de dicho plano triangular, A. Un sencillo cálculo nos conduce a lo siguiente:

$$A = \frac{1}{2} \times base \times altura = \frac{1}{2} \times \left(\sqrt{2}a\right) \times \left(\sqrt{3/2}a\right) =$$

$$= \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 = 0.110 \text{ nm}^2$$

Por lo que, finalmente, la concentración superficial atómica será de:

$$[C]_{(111)}^{diam} = \frac{2 \text{ átomos}}{0.110 \text{ nm}^2} = 18.22 \text{ átomos/nm}^2$$

Ejercicio resuelto 4.5

Calcule la densidad teórica (en g/cm³) de la *forsterita*, sabiendo que los parámetros de red de su celdilla ortorrómbica son a = 4.77 Å, b = 10.28 Å y c = 6.00 Å.
Datos: M(Si) = 28.09 g/mol, M(O)= 16.00 g/mol y M(Mg)= 24.31 g/mol.

A partir de la observación de la celdilla unidad de la forsterita (Figura 4.19) puede resultar difícil el recuento de grupos $(SiO_4)^{4-}$ que pertenecen a dicha celdilla, ya que algunos de los grupos observados podrían estar compartidos por celdillas contiguas. Sin embargo resulta fácil contabilizar el número de cationes Mg^{2+}, que resulta ser: 8 (en el interior) + $\frac{1}{8} \times 8$ (en los vértices) + $\frac{1}{4} \times 4$ (en los centros de las aristas) = 10. A partir de este dato sabemos también, que dado que la neutralidad eléctrica debe preservarse, el número de grupos $(SiO_4)^{4-}$ será de 5.

La densidad teórica resultará, por tanto,

$$\delta_{teórica} = \frac{M_{celd}}{V_{celd}} = \sum_i \frac{n_i \left(M_i / N_A\right)}{abc} =$$

$$= \frac{\left(10M_{Mg} + 5M_{Si} + 20M_O\right) / N_A}{\left(4.749 \times 10.19 \times 5.98\right) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} =$$

$$= \frac{(703.55/6.022 \cdot 10^{23})\text{g}}{289.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3} = 3.97 \text{ g/cm}^3$$

Ejercicio resuelto 4.6

Desea obtenerse un vidrio de sílice a partir de cuarzo (SiO_2), ceniza de sosa (Na_2CO_3) y piedra caliza ($CaCO_3$). Por efecto de la temperatura, estos ingredientes se descomponen y producen sosa (Na_2O) y cal (CaO), y liberan dióxido de carbono (CO_2).

(a) Calcule la masa de ceniza de sosa y de piedra de caliza que debe añadirse a 56 kg de cuarzo (SiO_2) para producir un vidrio cuya composición en masa sea del 78% SiO_2, el 17% Na_2O y el 5% CaO.

(b) Razone si las cantidades de Na_2CO_3 y $CaCO_3$ añadidas podrían producir la cristalización del vidrio de sílice obtenido y, en el hipotético caso de que esto ocurriera, indique qué haría para remediarlo.

Datos: $M(Na_2CO_3)$ = 105.99 g/mol, $M(Na_2O)$ = 61.98 g/mol, $M(CaCO_3)$ = 100.09 g/mol, M(CaO) = 56.08 g/mol y $M(SiO_2)$ = 60.09 g/mol.

(a) La reacción que tendría lugar, convenientemente ajustada, es la siguiente:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 + CaCO_3 \rightleftharpoons SiO_2 + Na2O + CaO + 2CO_2$$

Como el único ingrediente que aporta (SiO_2) es el cuarzo, y este debe participar en el vidrio final en un 78% (en masa), se deduce que la masa total de vidrio que obtendríamos sería

$$\frac{56 \text{ kg}}{m(vidrio)} = \frac{78}{100}$$

de donde, $m(vidrio)$ = 71.79 kg. Conocida esta cantidad, las cantidades de Na_2O y CaO se calculan rápidamente:

$$m(Na_2O) = 0.17 \cdot 71.79 = 12.20 \text{ kg de } Na_2O$$

$$m(CaO) = 0.05 \cdot 71.79 = 3.59 \text{ kg de CaO}$$

© Ediciones Paraninfo

Teniendo en cuenta, de acuerdo con la reacción, que por cada mol de Na_2CO_3 se produce 1 mol de Na_2O y por cada mol de $CaCO_3$ se produce 1 mol de CaO, es posible calcular las masas de ceniza de sosa y de piedra caliza que hay que añadir al cuarzo:

$$\frac{1\ \text{mol}(Na_2CO_3)}{1\ \text{mol}(Na_2O)} = \frac{105.99\ \text{g}}{61.98\ \text{g}} = \frac{m(Na_2CO_3)}{12.20\ \text{kg}}$$

de donde, despejando de la última igualdad se obtiene que

$$m(Na_2CO_3) = 20.86\ \text{kg}$$

Del mismo modo:

$$\frac{1\ \text{mol}(CaCO_3)}{1\ \text{mol}(CaO)} = \frac{100.09\ \text{g}}{56.08\ \text{g}} = \frac{m(CaCO_3)}{3.59\ \text{kg}}$$

Y de aquí,

$$m(CaCO_3) = 6.41\ \text{kg}$$

(b) El exceso de modificadores puede producir la cristalización en el vidrio de sílice; esto se produce cuando la relación entre el número de átomos (o de moles) del oxígeno y del silicio es superior a 2.5, es decir, cuando:

$$n_O/n_{Si} > 2.5$$

Comprobemos si las cantidades añadidas cumplen esta condición. Calcularemos para ello el número de moles de una especie y de otra. Comencemos con el silicio.

$$n_{Si} = 56\ \text{kg}\ SiO_2 \cdot \frac{1\ \text{kmol}\ SiO_2}{60.09\ \text{kg}} \cdot \frac{1\ \text{kmol Si}}{1\ \text{kmol}\ SiO_2} =$$

$$= 0.932\ \text{kmol} = 932\ \text{moles de Si}$$

Por otro lado, los moles totales de O se consiguen sumando los moles de O procedentes del SiO_2, del CaO y del Na_2O.

Procedentes del SiO_2, serán:

$$n_O = 932\ \text{moles}\ SiO_2 \cdot \frac{2\ \text{mol O}}{1\ \text{mol}\ SiO_2} = 1.864\ \text{kmoles de O} =$$

$$= 1\,864\ \text{moles de O}$$

Procedentes del Na_2O, serán:

$$n_O = 12.20\ \text{kg}\ Na_2O \cdot \frac{1\ \text{kmol}\ Na_2O}{61.98\ \text{kg}} \cdot \frac{1\ \text{kmol O}}{1\ \text{kmol}\ Na_2O} =$$

$$= 196.84\ \text{moles de O}$$

Procedentes del CaO, serán:

$$n_O = 3.59\ \text{kg CaO} \cdot \frac{1\ \text{kmol CaO}}{56.08\ \text{kg}} \cdot \frac{1\ \text{kmol O}}{1\ \text{kmol CaO}} =$$

$$= 64.02\ \text{moles de O}$$

con todo, el número total de moles de oxígeno será de:

$$n_O = 1\,864 + 196.84 + 64.02 = 2\,124.86\ \text{moles de O}$$

Por lo que, finalmente,

$$\frac{n_O}{n_{Si}} = \frac{2\,124.86}{931.94} = 2.28 < 2.5$$

de donde se concluye que las cantidades de modificadores añadidas son insuficientes para producir la cristalización del vidrio.

En cualquier caso, si la cristalización fuera un hecho, podrían añadirse *vitrificantes* tales como el B_2O_3, GeO_2, o el propio SiO_2. También se podrían emplear óxidos intermedios (por ejemplo: Al_2O_3) para evitar la cristalización.

Capítulo 5

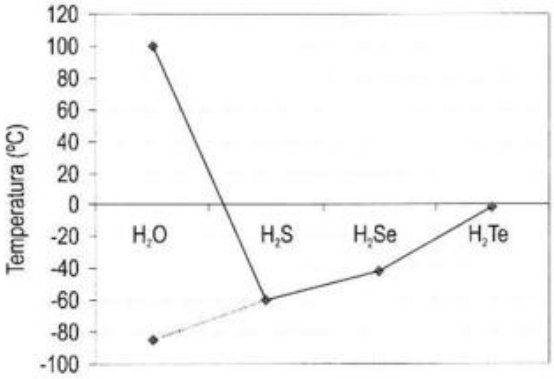
Ejercicio resuelto 5.1

En la tabla adjunta se muestran las temperaturas de ebullición (a la presión de una atmósfera) de los hidruros de la familia del oxígeno. Dado que el volumen atómico crece siguiendo el orden O-S-Se-Te, puede comprobarse que los mencionados puntos aumentan conforme lo hace el tamaño molecular.

Hidruro	Temperatura de ebullición (°C)
H_2S	-60.1
H_2Se	-42
H_2Te	-1.8

(a) ¿Qué valor cabría esperar para el agua?
(b) ¿A qué puede deberse la desviación encontrada?

(a) Representemos gráficamente los puntos de fusión y ebullición para los distintos compuestos.



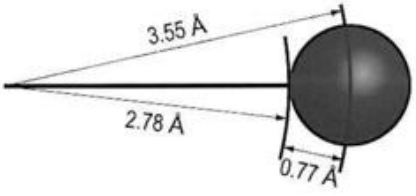
Admitiendo una ley lineal, el punto de ebullición del agua debería ser de unos -85 ºC, frente a los 100 ºC, experimentalmente medidos. Así pues, el agua (H_2O) incumple la tendencia observada para los demás y tiene un punto de ebullición anormalmente alto.

(b) Esto se debe a que entre sus moléculas intervienen fuerzas más intensas que las que existen en el resto de los hidruros. El enlace por puente de hidrógeno es el responsable. Todas las propiedades singulares del agua tienen su justificación en estos enlaces.

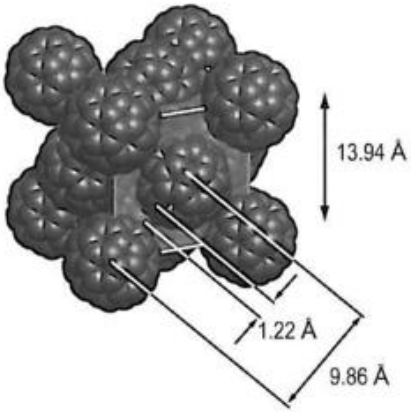
Ejercicio resuelto 5.2

En relación al C_{60}:
(a) Calcule el radio del mayor átomo que puede albergar en su interior.
(b) Se ha encontrado que el parámetro reticular de la fullerita es de 13.94 Å, determine qué distancia media entre las superficies de las buckybolas.
Datos: r (C) = 0.77Å y radio de una buckybola = 3.55 Å.

(a) Si el radio de la buckybola es de 3.55 Å, y el espesor de su pared es de 2·0.77 Å, queda pues un radio interno de 3.55 – 0.77 = 2.78 Å, que resulta suficiente para dar cabida al átomo de cualquier elemento conocido.



(b) Como la red de la fullerita es CCC, y suponiendo la buckybola como una esfera perfecta, la distancia entre centros geométricos, D, se podría calcular a partir de $\sqrt{3}\,a = 2D$, de donde se obtiene que $D = \frac{1}{2}\sqrt{2}\,a = \frac{1}{2}\sqrt{2}\cdot 13.94 = 9.86$ Å. Y como el diámetro de una buckybola viene a ser de 7.1 Å, la distancia entre sus superficies será de 9.86 – 7.1 – 2·0.77 = 1.22 Å.



Capítulo 6

Ejercicio resuelto 6.1

Compruebe que la polimerización del polietileno es un proceso exotérmico, esto es, que libera calor.
Datos: Energías de los enlaces C–H, C–C, y C=C, 4.3 eV, 3.6 eV y 6.3 eV, respectivamente.

La energía de enlace del monómero etileno ($CH_2{=}CH_2$) se puede calcular como la suma de la energía de los 4 enlaces C–H y la energía correspondiente a un enlace C=C. De acuerdo con los datos facilitados por el enunciado, se concluye que para escindir la molécula de etileno en todos sus miembros hace falta suministrar una energía igual a

$$E_{monómero} = 4\cdot(4.3\ \text{eV}) + 1\cdot(6.3\,\text{eV}) = 23.5\,\text{eV}$$

Esta energía puede entenderse de otro modo: es la energía que se libera cuando se aproximan y se enlazan los átomos implicados para formar una molécula de etileno.

Calculemos ahora la energía necesaria para escindir completamente una unidad mérica de polietileno (o lo que es lo mismo, la energía liberada en su formación). Cada mero ($-CH_2-CH_2-$) contiene 4 enlaces C–H y un total de 2 enlaces C–C, puesto que los enlaces de los extremos pertenecen también a las unidades méricas vecinas y, por tanto, han de contabilizarse como la mitad. De este modo,

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

$$E_{mero} = 4\cdot(4.3\ \text{eV}) + 2\cdot(3.6\,\text{eV}) = 24.4\,\text{eV}$$

Así pues, la estabilidad aumenta con la polimerización en casi 1 eV por monómero. Como esta energía es liberada al medio, la reacción será exotérmica. Para el caso que nos ocupa, puede calcularse fácilmente qué cantidad de calor se libera por cada mol de monómeros. Esto es,

$$E = (24.4 - 23.5)\frac{\text{eV}}{mero}\cdot\frac{10^{-19}\ \text{J}}{1\,\text{eV}}\cdot\frac{6.022\ 10^{23}\ meros}{1\ \text{mol}\ de\ meros} =$$

$$= 5.42\cdot 10^{4}\ \text{J/mol}$$

Ejercicio resuelto 6.2

Calcule la masa molecular promedio en número, $\overline{M}_N$, y en masa, $\overline{M}_M$, de una mezcla de polietileno formada por 1 g con un grado de polimerización (n) de 5 000, 1 g con un n de 7 000 y 2 g con un n de 10 000.

Si se dispone de las cantidades indicadas de PE, la masa molecular de cada una de las partidas resultará:

$$M_{5000} = 5\,000\cdot(2\cdot 12 + 4) + 2 = 140\,002\ \text{g/mol}$$

$$M_{7000} = 7\,000\cdot(2\cdot 12 + 4) + 2 = 196\,002\ \text{g/mol}$$

$$M_{10000} = 10\,000\cdot(2\cdot 12 + 4) + 2 = 280\,002\ \text{g/mol}$$

Y el número de moles de cada una será:

$$n_{5000} = 1\,\text{g}\cdot\frac{1\,\text{mol}}{140\,002\,\text{g}} = 7.14\cdot 10^{-6}\ \text{mol}$$

$$n_{7000} = 1\,\text{g}\cdot\frac{1\,\text{mol}}{196\,002\,\text{g}} = 5.10\cdot 10^{-6}\ \text{mol}$$

$$n_{10000} = 2\,\text{g}\cdot\frac{1\,\text{mol}}{280\,002\,\text{g}} = 7.14\cdot 10^{-6}\ \text{mol}$$

La masa molecular promedio en número resultará por tanto:

$$\overline{M}_N = \frac{7.14}{7.14 + 5.10 + 7.14}\cdot 140\,002 +$$

$$+\frac{5.10}{7.14 + 5.10 + 7.14}\cdot 196\,002 +$$

$$+\frac{7.14}{7.14 + 5.10 + 7.14}\cdot 280\,002 = 206\,317.8\ \text{g/mol}$$

Y en masa:

$$\overline{M}_M = \frac{1}{1+1+2}\cdot 140\,002 + \frac{1}{1+1+2}\cdot 196\,002 + \frac{2}{1+1+2}\cdot 280\,002 =$$

$$= 192\,502\ \text{g/mol}$$

Ejercicio resuelto 6.3

Determine qué longitud tendría una molécula de cadena larga de polietileno lineal si se supone que su masa es de 200006 g/mol. Datos: longitud de enlace C–C =1.54 Å, ángulo entre enlaces C–C = 109.5°, M(H) = 1.01 g/mol y M(mero) = 28.06 g/mol.

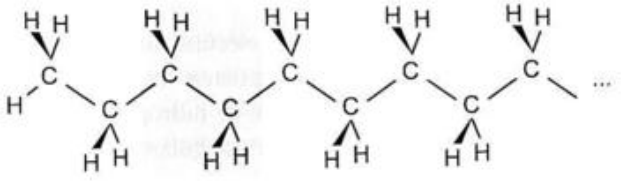
Esquemáticamente podemos representar la cadena de PE como:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - \cdots\cdots - CH_2 - CH_3$$

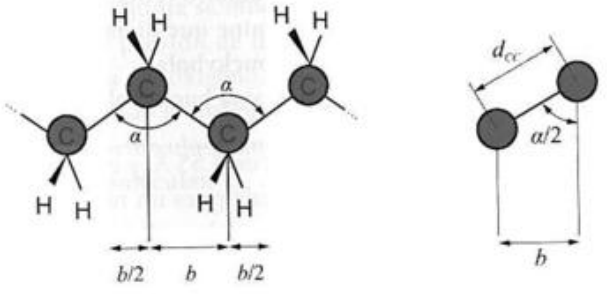
O más abreviadamente:

$$H \left[CH_2 - CH_2 \right]_n H$$

pero un modo más descriptivo es el siguiente:



donde se ha explicitado la estructura tridimensional en zigzag que posee el polímero. Pues bien, estamos interesados en conocer la longitud de esta cadena quebrada. La siguiente figura muestra más detalladamente la situación geométrica, referida a un único mero:



La figura anterior nos permite concluir que la longitud de cada mero, L_{mero}, se calcula como:

$$L_{mero} = \tfrac{1}{2}b + b + \tfrac{1}{2}b = 2b$$

siendo b la proyección horizontal de la distancia de enlace. Un sencillo razonamiento geométrico (vea el detalle a la derecha de la figura) nos conduce a:

$$b = d_{CC} \cdot \text{sen}(\alpha/2) = 1.54\,\text{Å} \cdot \text{sen}(109.5°/2) = 1.26\,\text{Å}$$

Y de aquí que la longitud de un mero será de

$$L_{mero} = 2b = 2 \cdot (1.26\,\text{Å}) = 2.52\ \text{Å}$$

Por otro lado, podemos conocer el número de meros que componen la cadena, n, a partir de su masa (facilitada por el enunciado). A saber,

$$n = \frac{(200\,006 - 2.02)\ \text{uma}}{28.06\ \text{uma}/mero} = 7\,128\ meros$$

(Nótese que hemos restado 2 a la masa de la cadena para descontar la masa de los átomos de H de la cabeza y de la cola). Así pues, la longitud del polímero, estirado completamente, sería de

$$L_{polímero} = n\,L_{mero} = (7\,128\ meros) \cdot \frac{2.54\,\text{Å}}{mero} = 18\,105.12\ \text{Å}$$

En rigor, cabría introducir aún una pequeña corrección debida a la longitud extra de los átomos de hidrógeno en la cabeza y la cola. Como cada mero termina en medio enlace, las longitudes de los enlaces H–C de los extremos ya ha sido consideradas en parte. La longitud del enlace H–C es de 1.10 Å, mientras que la mitad de un enlace C–C es de 0.77 Å. Así pues, a la longitud anteriormente calculada habría que añadir:

$$d = 2 \cdot \left(d_{\text{H-C}} - \tfrac{1}{2} d_{\text{C-C}}\right) \cdot \text{sen}(109.5/2) \simeq 0.54\ \text{Å}$$

Con lo cual, $L_{polímero}$ = (18 105.12 + 0.54) Å = 18 105.66 Å; una corrección insignificante como ya habíamos anunciado.

Ejercicio resuelto 6.4

Se tienen dos muestras de polietileno cuyas características se muestran en la tabla siguiente:

Densidad (g/cm³)	Cristalinidad (%)
0.965	76.8
0.925	46.4

Calcule, con estos datos, las densidades del polietileno totalmente cristalino y del totalmente amorfo.

El grado de cristalinidad, X, se calcula a través de la siguiente expresión:

$$X = 100 \cdot \frac{\delta_c(\delta - \delta_a)}{\delta(\delta_c - \delta_a)}$$

siendo δ_c la densidad del PE totalmente cristalino, δ_a la densidad del PE totalmente amorfo, y δ, la densidad del polietileno parcialmente cristalino. Designando con los subíndices I y II los dos casos de los que nos habla el enunciado, se tendrá que:

$$\delta_I = 0.965 \qquad X_I = 76.8$$
$$\delta_{II} = 0.925 \qquad X_{II} = 46.4$$

Particularizando la expresión de X para I y II, se llega a que:

$$X_I = 100 \cdot \frac{\delta_c(\delta_I - \delta_a)}{\delta_I(\delta_c - \delta_a)} \Rightarrow X_I \delta_I (\delta_c - \delta_a) = 100 \cdot \delta_c (\delta_I - \delta_a)$$

$$X_{II} = 100 \cdot \frac{\delta_c(\delta_{II} - \delta_a)}{\delta_{II}(\delta_c - \delta_a)} \Rightarrow X_{II} \delta_{II} (\delta_c - \delta_a) = 100 \cdot \delta_c (\delta_{II} - \delta_a)$$

y dividiendo ambas expresiones:

$$\frac{X_I \delta_I}{X_{II} \delta_{II}} = \frac{\delta_I - \delta_a}{\delta_{II} - \delta_a}$$

de donde, despejando δ_a, obtenemos

$$\delta_a = \frac{\dfrac{\delta_I (X_I - X_{II})}{X_{II}}}{\dfrac{X_I \delta_I}{X_{II} \delta_{II}} - 1} = 0.870\ \text{g/cm}^3$$

Y sustituyendo este valor en, por ejemplo,

$$X_I \delta_I (\delta_c - \delta_a) = \delta_c (\delta_I - \delta_a)$$

y despejando δ_c, se llega finalmente a que:

$$\delta_c = 0.998\ \text{g/cm}^3$$

Ejercicio resuelto 6.5

El polietileno (PE) y el policloruro de vinilo (PVC) pertenecen a la familia de los plásticos vinílicos.

(a) Indique de forma razonada, cuál de los dos plásticos tiene una mayor tendencia a la cristalinidad.

(b) Dé una explicación al mayor punto de fusión del PVC (204 °C) frente al del PE (135 °C).

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(c) Suponga que el PE se somete a cloración parcial (sustitución de átomos de hidrógeno por átomos de cloro). Determine la concentración de cloro (en % en masa) que ha de haber en el reactor (supuesta reacción total) para que la sustitución alcance el 12 % de los átomos de hidrógeno originales.

Datos: M(C) = 12.01 g/mol, M(H) = 1.01 g/mol y M(Cl) = 35.45 g/mol.

(a) Las fórmulas condensadas de estos polímeros son las siguientes:

PE $\left\{ CH_2 - CH_2 \right\}_n$

PVC $\left\{ CH_2 - CHCl \right\}_n$

La tendencia a la cristalinidad está relacionada con la regularidad de las cadenas. En esta comparación, debe tenerse en consideración que la sustitución de un H por un Cl (más voluminoso), conlleva una menor regularidad del PVC frente al PE. Además, en el PVC existe la posibilidad de que sea *atáctico*, lo que resulta ser otro inconveniente para la cristalinidad.

(b) La sustitución del hidrógeno por el cloro tiene como consecuencia, además de la expresada anteriormente, que el átomo de Cl introduce una asimetría en la distribución de cargas en la cadena, que se comportará como un dipolo. Esto, a su vez, dará lugar a la aparición de fuerzas intermoleculares más intensas que las existentes en el PE. La mayor intensidad de las fuerzas secundarias que mantienen unidas a las moléculas se traduce siempre en un aumento del punto de fusión (y de ebullición) del material.

(c) Sustituir un 12 % de los átomos de H significa que de cada 100 átomos de H, 88 de ellos permanecerán inalterados y 12 serán reemplazados por átomos de Cl. Por otra parte, por cada 100 átomos de H, existen 50 átomos de C. (Obviamos los átomos de H de la cabeza y cola de los polímeros. Esta aproximación resultará más exacta cuanto mayor sea la longitud de la cadena). Por lo tanto, si como punto de partida teníamos PE con $C_{50}H_{100}$, tras la sustitución tendremos $C_{50}H_{88}Cl_{12}$. En términos de masa,

$$M(C_{50}H_{88}) = 50 \cdot 12.01 + 88 \cdot 1.01 = 689.38 \text{ g/mol}$$

$$M(12\ Cl) = 12 \cdot 35.45 = 425.4 \text{ g/mol}$$

De modo que el porcentaje en masa de cloro será del

$$F_{Cl} = \frac{425.4}{425.4 + 689.38} \cdot 100 = 38.16\ \%$$

Ejercicio resuelto 6.6

Cierto polímero se elabora a partir de cantidades iguales de masa de isopreno ($C_4H_5CH_3$) y butadieno (C_4H_6).

(a) Nombre el proceso de elaboración y realice un esquema de la estructura del polímero resultante, teniendo en cuenta las proporciones de partida.

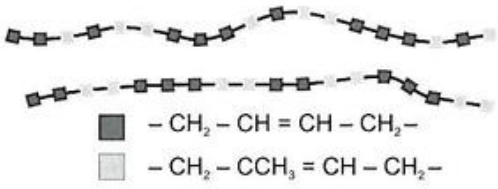
(b) Determine cuál es la fracción molar de cada uno de los componentes.

(c) Calcule la masa de azufre debe añadirse a 2 kg de este polímero para producir un 1 % de todos los enlaces cruzados posibles. Indique cómo se denomina este proceso y qué tipo de polímero se tiene antes y después del proceso.

(d) Si el porcentaje de enlaces se elevase hasta el 100 %, señale qué tipo de polímero se obtendría entonces y calcule la cantidad de azufre necesaria para ello.

Datos: $M(C_4H_5CH_3)$ = 68.13 g/mol, $M(C_4H_6)$ = 54.10 g/mol y M(S) = 32.06 g/mol.

(a) El proceso se denomina *copolimerización*. Los meros de isopreno tienen una masa mayor que los de butadieno. La proporción es de 68.05/54.04 = 1.26 ≈ 5/4. Así pues, si partimos de masas iguales de uno y otro monómero, la proporción de meros de butadieno será mayor que la de isopreno en relación 5:4.



(b) Puesto que las cantidades de ambas especies son las mismas, en 100 g de copolímero: 50 g serán de $C_4H_5CH_3$ y 50 g de C_4H_6

$$n_{isopreno} = 50\text{ g} \cdot \frac{1\text{ mol}}{68.15\text{ g}} = 0.73 \text{ moles}$$

$$n_{butadieno} = 50\text{ g} \cdot \frac{1\text{ mol}}{54.10\text{ g}} = 0.92 \text{ moles}$$

las fracciones molares serán por tanto:

$$x_{isopreno} = 0.73/(0.73 + 0.92) = 0.44$$

$$x_{butadieno} = 0.92/(0.73 + 0.92) = 0.56$$

(c) En 2 kg, el número de meros de *isopreno* y de *butadieno* será de:

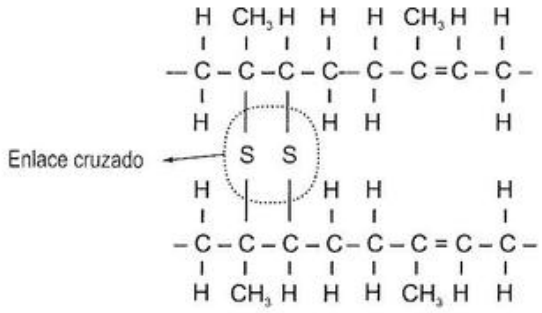
© Ediciones Paraninfo

$$N_{isopreno} = 1\,000\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{68.13\ \text{g}} \cdot \frac{N_A\ meros}{1\ \text{mol}} = 14.68\ N_A\ \ meros$$

$$N_{butadieno} = 1\,000\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}}{54.10\ \text{g}} \cdot \frac{N_A\ meros}{1\ \text{mol}} = 18.48\ N_A\ \ meros$$

$$N_{total} = (14.68 + 18.48)\,N_A\ meros = 33.16\ N_A\ \ meros$$

El proceso que se plantea es una *vulcanización* que convertirá al polímero *termoplástico* inicial en un *elastómero* tras formarse puentes de S (enlaces cruzados), tal como se indica en la figura.



Es obvio que se formarán puentes de S con cada C unido por doble enlace. Consideraremos que un enlace cruzado está constituido por dos puentes de S. Se deduce que puede formarse un enlace cruzado por cada mero, o sea, 33.16 N_A posibles enlaces para la cantidad indicada. Si de ellos solo existen un 1 %, esto quiere decir que la vulcanización habrá originado: $(33.16\ N_A) \cdot (0.01) = 0.3316\ N_A$ enlaces cruzados.

Como cada enlace cruzado exige 2 átomos de S, serán necesarios un total de $2 \cdot (0.3316\ N_A)$ átomos de S, lo que representa una masa de:

$$m_{1\%} = 0.6632\ N_A\ \ átomos \cdot \frac{1\ \text{mol}}{N_A\ átomos} \cdot \frac{32.06\ \text{g}}{1\ \text{mol}} =$$

$$= 21.26\ \text{g}\ \ de\ S$$

(d) Si se establecieran todos lo enlaces cruzados posibles el polímero se convertiría en un termoestable y el proceso sería una *supervulcanización*. Esto requeriría una masa de S de:

$$m_{100\%} = 2 \cdot 33.16\ N_A\ \ átomos \cdot \frac{1\ \text{mol}}{N_A\ átomos} \cdot \frac{32.06\ \text{g}}{1\ \text{mol}} =$$

$$= 2\,126.2\ \text{g}\ de\ S$$

que, comparativamente, resulta ser exactamente 100 veces mayor.

Capítulo 7

Ejercicio resuelto 7.1

Estime las relaciones entre las energías superficiales de los planos {111}, {100} y {110} en los cristales CCC, suponiendo superficies externas del material.

La energía superficial de cada plano puede calcularse a partir de la energía de enlace y del recuento del número de «enlaces ausentes» de un átomo cualquiera de dicho plano, respecto a un átomo del interior. Como el enunciado no nos facilita el valor de la energía de enlace, e, solo podremos calcular relaciones entre las distintas energías superficiales.

Como se comprueba en la figura, a cada átomo de un plano {111} le faltan 3 vecinos inmediatos, por lo que serán 3 los enlaces ausentes por átomo. Como hay un total de 2 átomos en ese tipo de planos $(\frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{2} \times 3 = 2)$, el número total de enlaces ausentes será 6. Un sencillo cálculo geométrico nos conduce a que el área de plano {111} es igual a $4\sqrt{3}\,r^2$, siendo r el radio atómico. De aquí que el número de enlaces ausentes por unidad de área será de $6/(4\sqrt{3}\,r^2)$ y la energía superficial,

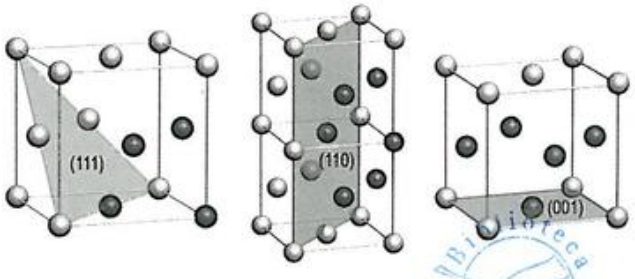
$$\gamma_{\{111\}} = \frac{3e}{2\sqrt{3}\,r^2}$$

Para los planos de la familia {110}, habrá 5 enlaces ausentes por átomo. Como el plano contiene 2 átomos $(\frac{1}{4} \times 4 + \frac{1}{2} \times 2 = 2)$, y su área es de $8\sqrt{2}\,r^2$, el número de enlaces ausentes por unidad de área será de $10/(8\sqrt{2}\,r^2) = 5/(4\sqrt{2}\,r^2)$. Y la energía superficial será entonces

$$\gamma_{\{110\}} = \frac{5e}{4\sqrt{2}\,r^2}$$

Por último, para los planos de la familia {001}, es obvio que cada átomo tendría insatisfechos 4 enlaces. Como dichos planos también poseen un total de 2 átomos $(\frac{1}{4} \times 4 + 1 \times 1 = 2)$ y el área es igual a $8r^2$, resulta que el número de enlaces ausentes por unidad de área será igual a $1/r^2$, y la energía superficial:

$$\gamma_{\{001\}} = \frac{e}{r^2}$$



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

La menor de las tres energías obtenidas corresponde a la familia de planos {111}, los más compactos de los tres. Normalizando por el valor de la energía superficial $\gamma_{\{111\}}$, se obtienen los siguientes valores:

$$\gamma_{\{001\}}/\gamma_{\{111\}} = 2/\sqrt{3} \simeq 1.155$$

$$\gamma_{\{110\}}/\gamma_{\{111\}} = 5/\left(2\sqrt{6}\right) \simeq 1.021$$

Ejercicio resuelto 7.2

Para las estructuras cristalinas CCC y CCI de los metales, el vector de Burgers $\vec{b}$ se puede expresar como $\vec{b} = (a/2)[hkl]$, donde a es la longitud de la arista de la celdilla unidad y $[hkl]$ es la dirección cristalográfica de mayor concentración atómica lineal.

Dibuje y designe el sistema de deslizamiento más probable en ambas estructuras.

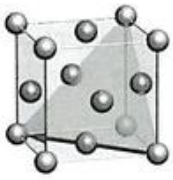
(a) Calcule y trace el vector de Burgers en dichas estructuras.

(b) Determine el módulo del vector de Burgers para el cobre y el hierro sabiendo que el Fe (CCI) con parámetro de red igual a 0.287 nm y que el Cu es CCC con parámetro reticular de 0.362 nm.

(a)

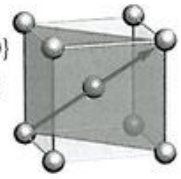
Para la CCC

Planos {111}
Direcciones ⟨110⟩



Para la CCI

Planos {110}
Direcciones ⟨111⟩

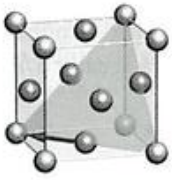


(b)

Para la CCC

$\vec{b} = \frac{a}{2}\langle 110\rangle$

Gráficamente:



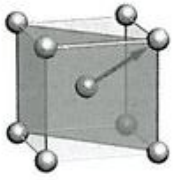
y su módulo

$$\left|\vec{b}\right| = \frac{a}{2}\sqrt{1+1+0} = \frac{\sqrt{2}a}{2}$$

Para la CCI

$\vec{b} = \frac{a}{2}\langle 111\rangle$

Gráficamente:



y su módulo

$$\left|\vec{b}\right| = \frac{a}{2}\sqrt{1+1+1} = \frac{\sqrt{3}a}{2}$$

(c)

Para el cobre (CCC), como a = 0.362 nm, se tendrá que $\vec{b} = \frac{1}{2}\cdot 0.362\,\langle 110\rangle$ y, por lo tanto,

$$\left|\vec{b}\right| = b = \frac{0.362}{2}\cdot\sqrt{2} = 0.256 \text{ nm}$$

Para el hierro (CCI), como a = 0.287 nm, se tendrá que $\vec{b} = \frac{1}{2}\cdot 0.287\,\langle 111\rangle$ y, por lo tanto,

$$\left|\vec{b}\right| = b = \frac{0.287}{2}\cdot\sqrt{3} = 0.249 \text{ nm}$$

(Los mismos valores pueden obtenerse sabiendo que $\left|\vec{b}\right| = 2r$ en estas estructuras).

Ejercicio resuelto 7.3

Como es sabido, para la estructura CCI el sistema de deslizamiento más probable es el {110}⟨111⟩.

(a) Compruebe, no obstante, que el plano (123) y la dirección $[11\bar{1}]$ también pueden formar un sistema de deslizamiento de dicha estructura.

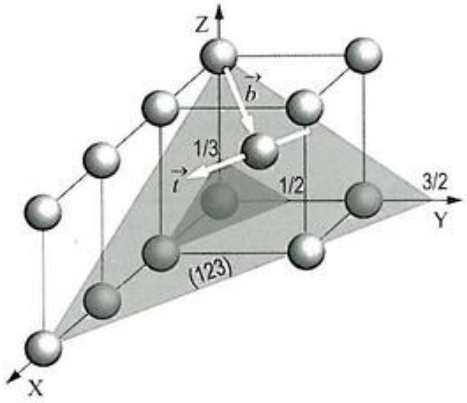
(b) Dibuje, en una o varias celdillas CCI, los vectores $\vec{b}$, $\vec{t}$ y el plano de deslizamiento de un sistema de deslizamiento del tipo referido en el apartado (a), para una dislocación de cuña.

(c) Explique por qué el primero de los sistemas de deslizamiento indicados resulta más favorable.

(a) Para que los elementos mencionados pudieran formar un sistema de deslizamiento debería cumplirse que la dirección $[11\bar{1}]$ y la [123], que es normal al plano dado, deberían ser perpendiculares, lo que podemos comprobar verificando que su producto escalar es nulo.

Como $[11\bar{1}]\cdot[123] = 1 + 2 - 3 = 0$, se concluye que sí forman un sistema de deslizamiento.

(b) Sabiendo que el vector de Burgers tiene dirección paralela a la dirección de deslizamiento, $[11\bar{1}]$, y que su módulo es $a\sqrt{3}/2$, debemos buscar un plano paralelo a (123) que contenga al vector $\vec{b}$. Gráficamente,



El vector $\vec{t}$ se calcularía como

$$\vec{t} = \vec{b} \times \vec{n} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 2 & 3 \end{vmatrix} = [5\bar{4}1]$$

(c) Dado que la dirección de deslizamiento es la misma en ambos casos (de mayor concentración atómica lineal), y que la familia de planos {110} presenta mayor concentraciónatómica superficial que la {123}, el sistema {110} ⟨111⟩ resulta más probable.

Ejercicio resuelto 7.4

Se tiene una muestra de cobre (CCC) cuya densidad se ha medido con precisión y ha resultado ser 8.893 g/cm³.

(a) Determine la concentración de vacantes Schottky presentes en la muestra.

(b) Calcule la temperatura a la que se ha medido la densidad. Suponga que el radio atómico es independiente de la temperatura y que se requieren $1.200 \cdot 10^{-19}$ J para producir una vacante en el cobre.

***Nota:* Emplee en todos los cálculos tres cifras decimales.**

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol, r(Cu) = 1.28 Å, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

(a) Conocida la densidad real (δ^*) del material, puede conocerse la concentración real de átomos dentro del material $[Cu]^*$:

$$\delta^* = [Cu]^* \cdot \frac{M_{Cu}}{N_A} \Rightarrow [Cu]^* = \frac{\delta^* N_A}{M_{Cu}}$$

Por tanto,

$$[Cu]^* = \frac{8.893 \frac{g}{cm^3} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{mol}}{63.55 \frac{g}{mol}} =$$

$$= 8.428 \cdot 10^{22} \frac{\text{átomos}}{cm^3}$$

Podemos calcular la concentración teórica de átomos que debería tener el Cu si estuviera libre de defectos. Sea [Cu] esta concentración. Entonces,

$$[Cu] = \frac{4 \frac{\text{átomos}}{\text{celdilla}}}{a^3 \frac{cm^3}{\text{celdilla}}}$$

El parámetro a puede calcularse a partir del radio atómico. Como en la estructura CCC, $a = 4r\sqrt{2}$, en nuestro caso, $a = (4 \cdot 1.28)/\sqrt{2} = 3.62$ nm $= 3.62 \cdot 10^{-8}$ cm.

Sustituyendo en la expresión de [Cu]:

$$[Cu] = \frac{4 \text{ átomos}}{(3.62 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3} = 8.432 \cdot 10^{22} \frac{\text{átomos}}{cm^3}$$

Por tanto, la concentración de vacantes será:

$$[\square] = [Cu] - [Cu]^* = (8.432 - 8.428) \cdot 10^{22} =$$

$$= 4 \cdot 10^{19} \text{ vacantes}/cm^3$$

(b) La concentración de vacantes Schottky, N_{VS}, depende de la temperatura del siguiente modo:

$$N_{VS} = N \cdot \exp\left(\frac{-E_{VS}}{k_B T}\right)$$

siendo N el número de átomos en un cristal perfecto (libre de defectos) y E_{VS} la energía necesaria para crear una vacante. Si se dividen ambos términos de la expresión entre el volumen de la muestra que estemos considerando, obtendremos una relación de concentraciones. La concentración de vacantes [□] será, pues,

$$[\square] = [Cu] \cdot \exp\left(\frac{-E_{VS}}{k_B T}\right)$$

siendo [Cu] la correspondiente a un cristal perfecto. Despejando T de esta expresión obtenemos:

$$\frac{[\square]}{[Cu]} = \exp\left(\frac{-E_{VS}}{k_B T}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{[\square]}{[Cu]}\right) = \frac{-E_{VS}}{k_B T} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow T = \frac{-E_{VS}}{k_B \cdot \ln([\square]/[Cu])}$$

La energía de formación de una vacante, expresada en julios, se calcula del modo siguiente:

$$E_{VS} = 0.75 \frac{eV}{\text{vacante}} \cdot \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1 \, eV} = 1.2 \cdot 10^{-19} \frac{J}{\text{vacante}}$$

y sustituyendo, finalmente, en la expresión de T, se llega a que:

$$T = \frac{-1.2 \cdot 10^{-19} \frac{J}{\text{vacante}}}{1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K \cdot \text{vacante}} \cdot \ln\left(4 \cdot 10^{19} / 8.432 \cdot 10^{22}\right)} =$$

$$= 1\,136.17 \text{ K} = 863.17 \text{ °C}$$

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 7.5

La mitad de un bloque de metal es de molibdeno puro (Mo), en tanto que la otra mitad está hecha de una aleación de molibdeno que contiene un 3 % (atómico) de átomos de vanadio (V). Tras someter la pieza a 1 650 °C durante un tiempo suficiente como para asegurar régimen estacionario, se origina una región de transición de 208.8 µm de espesor entre ambas mitades.

Indique cuál es, durante este tiempo, el flujo de átomos de V debido a:

(a) La difusión en volumen.

(b) La difusión por límite de grano.

(c) La difusión superficial.

Determine cuál de estos tres mecanismos será dominante en el material.

Datos:

- **Considere que los factores preexponenciales (D_0) de las difusividades para todos los mecanismos anteriores son iguales a 1.0 cm²/s.**
- **La energía de activación de la difusión en volumen (Q_V) del V en el Mo vale $4.73 \cdot 10^5$ J/mol.**
- **Para el cálculo de las otras energías de activación, suponga proporciones de 1:2 y de 3:4 dependiendo del mecanismo.**
- **El Mo tiene estructura CCI con parámetro de red de 3.147 Å**
- **R = 8.31 J/(K· mol)**

Calcularemos, primeramente, la concentración de átomos de V en la mitad de la pieza. Como:

$$[\mathrm{Mo}] = 2\frac{\textit{átomos}}{\textit{celdilla}} \cdot \frac{1\,\textit{celdilla}}{\left(3.147 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}\right)^3} =$$

$$= 6.417 \cdot 10^{22}\,\frac{\textit{átomos}}{\mathrm{cm}^3}$$

Suponiendo que la aleación es una SSS, la concentración de átomos de V se calculará como:

$$[\mathrm{V}] = \frac{3\,\textit{átomos}\,\mathrm{V}}{100\,\textit{átomos}} \cdot 6.417 \cdot 10^{22}\,\frac{\textit{átomos}}{\mathrm{cm}^3} =$$

$$= 1.925 \cdot 10^{21}\,\frac{\textit{átomos}\,\mathrm{V}}{\mathrm{cm}^3}$$

Como en el Mo puro la concentración de V es nula, el gradiente que se establece en la zona de transición valdrá:

$$\left|\frac{\Delta C}{\Delta x}\right| = \frac{\left(1.925 \cdot 10^{21} - 0\right)\textit{átomos}\,\mathrm{V}/\mathrm{cm}^3}{0.02088\,\mathrm{cm}} =$$

$$= 9.22 \cdot 10^{22}\,\frac{\textit{átomos}\,\mathrm{V}}{\mathrm{cm}^4}$$

(a) La difusividad en volumen se calculará como:

$$D_V = 1.0\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}} \cdot \exp\left(\frac{-4.73 \cdot 10^5\,\mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{8.31\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}} \cdot 1\,923\,\mathrm{K}}\right) =$$

$$= 1.39 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$$

con lo cual:

$$J_V = D_V \left|\frac{\Delta C}{\Delta x}\right| = 1.39 \cdot 10^{-13}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}} \cdot 9.22 \cdot 10^{22}\,\frac{\textit{átomos}\,\mathrm{V}}{\mathrm{cm}^4} =$$

$$= 1.28 \cdot 10^{10}\,\frac{\textit{átomos}}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}}$$

Como sabemos que $Q_V > Q_{LG} > Q_S$, atendiendo a las proporciones que fija el enunciado:

$$Q_{LG} = \frac{3}{4} Q_V = 3.55 \cdot 10^5\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$$

$$Q_S = \frac{1}{2} Q_V = 2.365 \cdot 10^5\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}$$

(b)

$$D_{LG} = 1.0\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}} \cdot \exp\left(\frac{-3.55 \cdot 10^5\,\mathrm{J/mol}}{8.31\,\mathrm{J/(K \cdot mol)} \cdot 1\,923\,\mathrm{K}}\right) =$$

$$= 2.25 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$$

con lo cual:

$$J_{LG} = D_{LG} \cdot \left|\frac{\Delta C}{\Delta x}\right| = 2.25 \cdot 10^{-10}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}} \cdot 9.22 \cdot 10^{22}\,\frac{\textit{átomos}\,\mathrm{V}}{\mathrm{cm}^4} =$$

$$= 2.07 \cdot 10^{13}\,\frac{\textit{átomos}\,\mathrm{V}}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}}$$

(c)

$$D_S = 1.0\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{s}} \cdot \exp\left(\frac{-2.365 \cdot 10^5\,\mathrm{J/mol}}{8.31\,\mathrm{J/(K \cdot mol)} \cdot 1\,923\,\mathrm{K}}\right) =$$

$$= 3.74 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{cm}^2/s$$

con lo cual:

$$J_S = 3.74\cdot10^{-7}\,\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\cdot 9.22\cdot10^{22}\,\frac{\textit{átomos}\ \text{V}}{\text{cm}^4} =$$

$$= 3.45\cdot10^{16}\,\frac{\textit{átomos}\ \text{V}}{\text{cm}^2\cdot\text{s}}$$

(d) Aun cuando $J_S > J_{LG} > J_V$, el mecanismo dominante será la difusión por volumen porque la zona de material involucrada en ese mecanismo es la mayor.

Ejercicio resuelto 7.6

Una solución sólida de Fe-Ni contiene un 8.5 % de Ni (en masa) en el centro de un grano (C) y un 8.8 % de Ni (en masa) en el límite de grano (L). Calcule el flujo de átomos de níquel entre esos dos puntos (C y L), separados por una distancia de 40 μm, a la temperatura de 1 200 °C.
Datos: M(Ni) = 58.71 g/mol, M(Fe) = 55.85 g/mol, parámetro reticular de la aleación (CCC) = 0.365 nm y difusividad del Ni en el Fe a 1 200 °C = $9\cdot10^{-15}$ m²/s.

El procedimiento que seguiremos es el siguiente:

1. Convertir la concentración expresada en porcentajes en masa a porcentajes atómicos.
2. Calcular las concentraciones de Ni (en átomos/m³) en C y L.
3. Aplicar la 1ª Ley de Fick.

1. Consideremos 100 g de solución sólida. En el punto C, la concentración de Ni es del 8.5 % Ni (en masa), lo que quiere decir que de los 100 g considerados, 8.5 g serán de Ni y 91.5 g serán de Fe. Estas cantidades representan los siguientes números de moles:

$$n_{\text{Ni}} = 8.5\ \text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{58.71\ \text{g}} = 0.145\ \text{moles Ni}$$

$$n_{\text{Fe}} = 91.5\ \text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{55.85\ \text{g}} = 1.638\ \text{moles Fe}$$

de modo que la fracción molar de Ni será de

$$x_{\text{Ni}}^{C} = \frac{0.145}{0.145+1.638} = 0.081\ \textit{átomos}\ \text{Ni}\ /\ \textit{átomos}$$

Un cálculo similar para el punto L, nos conduce a

$$n_{\text{Ni}} = 8.8\ \text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{58.71\ \text{g}} = 0.150\ \text{moles Ni}$$

$$n_{\text{Fe}} = 91.2\ \text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{55.85\ \text{g}} = 1.633\ \text{moles Fe}$$

de donde, la fracción molar de Ni será de

$$x_{\text{Ni}}^{L} = \frac{0.150}{0.150+1.633} = 0.084\ \textit{átomos}\ \text{Ni}\ /\ \textit{átomos}$$

2. El Ni y el Fe forman una solución sólida sustitutiva. La concentración atómica del disolvente (hierro), puede calcularse sabiendo que el volumen de la celdilla unidad es $a^3 = (0.365\cdot10^{-9}\ \text{m})^3 = 4.863\cdot10^{-29}\ \text{m}^3$, y que cada celdilla CCC contiene 4 átomos,

$$[\textit{disolvente}] = \frac{4\ \textit{átomos}}{4.863\cdot10^{-29}\ \text{m}^3} =$$

$$= 8.225\cdot10^{28}\ \textit{átomos}/\text{m}^3$$

Ahora, es sencillo calcular las concentraciones de Ni en ambos puntos multiplicando esta concentración por las respectivas fracciones molares. A saber,

$$[\text{Ni}]_C = 0.081\,\frac{\textit{átomos}\ \text{Ni}}{\textit{átomos}}\cdot 8.225\cdot10^{28}\,\frac{\textit{átomos}}{\text{m}^3} =$$

$$= 6.662\cdot10^{27}\ \textit{átomos}\ \text{Ni}\ /\ \text{m}^3$$

$$[\text{Ni}]_L = 0.084\,\frac{\textit{átomos}\ \text{Ni}}{\textit{átomos}}\cdot 8.225\cdot10^{28}\,\frac{\textit{átomos}}{\text{m}^3} =$$

$$= 6.909\cdot10^{27}\ \textit{átomos}\ \text{Ni}\ /\ \text{m}^3$$

3. Finalmente, el flujo atómico solicitado (de *C* a *L*) se calculará como:

$$J = D\left|\frac{\Delta C}{d}\right| =$$

$$= 9\cdot10^{-15}\,\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\cdot\frac{|6.662-6.909|\cdot10^{27}\ \textit{átomos}\ \text{Ni}/\text{m}^3}{40\cdot10^{-6}\ \text{m}} =$$

$$= 5.56\cdot10^{16}\ \textit{átomos}\ \text{Ni}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$$

© Ediciones Paraninfo

Capítulo 8

Ejercicio resuelto 8.1

Deduzca las expresiones de r^* y ΔG^* de los embriones formados por nucleación homogénea suponiendo que estos tienen forma cúbica de arista r.

La variación total de energía libre correspondiente a la formación de un embrión cúbico de lado r vendrá dada por:

$$\Delta G = r^3 \Delta g + 6r^2 \gamma_{SL}$$

en donde Δg es la variación de energía libre del cambio de estado $L \rightarrow S$ por unidad de volumen solidificado y γ_{SL} es la energía libre superficial de la interficie SL.

Para hallar el radio crítico se impone la condición de extremo:

$$\left.\frac{d(\Delta G)}{dr}\right|_{r^*} = 0 \quad \Rightarrow \quad r^{*2}\Delta g + 4r^* \gamma_{SL} = 0 \quad \Rightarrow \quad r^* = -\frac{4\gamma_{SL}}{\Delta g}$$

(descartamos la solución matemática $r^* = 0$ porque carece de sentido). Sustituyendo el valor obtenido de r^* en la expresión de ΔG, se obtiene

$$\Delta G^* = \left(\frac{-4\gamma_{SL}}{\Delta g}\right)^3 \Delta g + 6\left(\frac{-4\gamma_{SL}}{\Delta g}\right)^2 \gamma_{SL} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^* = \frac{32\gamma_{SL}^{\ 3}}{(\Delta g)^2}$$

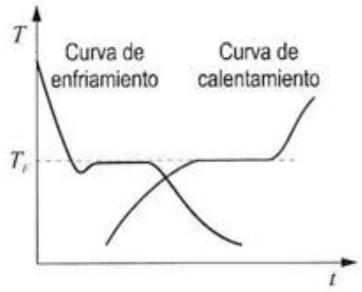
Digamos, por último, que el embrión puede no ser ni esfériconi cúbico, sino que adopte una forma más o menos compleja, intermedia. Esta es la razón por la que resultan útiles las expresiones:

$$r^* = -\frac{c_1 \gamma_{SL}}{\Delta g} \quad \text{y} \quad \Delta G^* = \frac{c_2 \gamma_{SL}^{\ 3}}{(\Delta g)^2}$$

con c_1 y c_2 constantes geométricas. Para el caso esférico, $c_1 = 2$ y $c_2 = 16\pi/3$; para el caso cúbico, $c_1 = 4$ y $c_2 = 32$.

Ejercicio resuelto 8.2

En la figura adjunta se ha representado la evolución térmica real durante el enfriamiento y el calentamiento de un sistema puro. Explique a qué se deben las diferencias observadas entre ambos regímenes y los aspectos ignorados en la simplificación idealizada mostrada en la Figura 8.9.



Cuando explicábamos el carácter invariante de la transformación $L \rightleftharpoons S$, en el apartado 8.5, dijimos entonces que la curva de enfriamiento mostrada en la Figura 8.9 era solo una representación simplificada. Estamos ahora en situación de poder entender qué aspectos fueron ignorados entonces.

Como puede verse, los tramos inclinados no son rectos, lo que delata que la capacidad calorífica del sistema varía con la temperatura, y, la diferencia principal: en la curva de enfriamiento, el tramo horizontal comienza con un pequeño valle que da cuenta de que la solidificación, como hemos visto, requiere cierto grado de subenfriamiento para iniciarse y progresar. Nótese, además, cómo las curvas de enfriamiento y calentamiento no tienen un comportamiento idéntico en este sentido, y el tramo horizontal coincide con la temperatura de fusión.

Ejercicio resuelto 8.3

Se ha encontrado que, para una transformación alotrópica en las que las redes cristalinas del sólido original (α) y del final (β) son muy diferentes, la energía elástica por unidad de volumen asociada a la formación de embriones viene dada por:

$$\Delta g_{def} = \tfrac{2}{3} G \left(1 - x_\alpha / x_\beta\right)^2$$

donde G es una constante elástica del material denominada *módulo de rigidez* y x_α y x_b son las concentraciones atómicas en ambas estructuras. Con esta información: (a) estime el valor de este exceso de energía para la transformación alotrópica del titanio, (b) calcule el grado de subenfriamiento necesario para que el valor de la energía libre por unidad de volumen de la transformación se iguale, en magnitud, al valor antes calculado.

Datos: El Ti_α es HC y el Ti_β es CCI. $G = 45.6$ GPa, calor latente de fusión = 91.8 kJ/kg, $T_{transf} = 885$ °C y densidades: $\delta_\alpha = 4.52$ g/cm³ y $\delta_\beta = 4.35$ g/cm³.

© Ediciones Paraninfo

(a) Sustituyendo los valores proporcionados:

$$\Delta g_{def} = (\tfrac{2}{3})\cdot(45.6\cdot 10^9\ \text{Pa})\cdot\left(1-\frac{4.52\ \text{g/cm}^3}{4.35\ \text{g/cm}^3}\right)^2 =$$

$$= 46.43\ \text{MPa} = 46.43\cdot 10^6\ \text{J/m}^3$$

Fíjese que hemos supuesto que $x_\alpha/x_\beta = \delta_\alpha/\delta_\beta$. Pero ¿es cierto esto? Lo es para el caso que nos ocupa. Dado que la fase α y β están constituidas por el mismo tipo de átomo, si la masa atómica de estos es M, se cumplirá:

$$\frac{x_\alpha}{x_\beta} = \frac{x_\alpha\cdot \text{M}}{x_\beta\cdot \text{M}} = \frac{\delta_\alpha}{\delta_\beta}$$

(b) Por otro lado, el valor de Δg puede calcularse, basándonos en la Expresión (8.8), como

$$\Delta g(T) \cong \frac{\Delta h_{transf}}{T_{transf}}\Delta T$$

donde T_{transf} es la temperatura a la que tiene lugar la transformación.

Por otro lado,

$$\Delta h_{transf} = +91.8\frac{\text{J}}{\text{g}}\left[\left(\frac{4.52+4.35}{2}\right)\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right] =$$

$$= +91.8\frac{\text{J}}{\text{g}}\cdot\frac{4.44\ \text{g}}{\text{cm}^3} = +407.6\frac{\text{J}}{\text{cm}^3}$$

por lo que

$$\Delta g \cong \frac{-407.6\ \text{J/cm}^3}{1158\ \text{K}}\Delta T$$

Y si queremos satisfacer la premisa que nos indica el enunciado, $|\Delta g| = \Delta g_{def}$, entonces se llega a que

$$\Delta T = 132\ \text{K}$$

Ejercicio resuelto 8.4

Para el cobre puro a su temperatura de fusión: (a) Determine cuál será la energía libre de Gibbs asociada con la formación de embriones esféricos de radios 5, 7 y 10 Å. (b) Indique cuál será la concentración de dichos embriones a la misma temperatura. (c) Calcule cuál será la concentración de embriones críticos. (d) Si la muestra se subenfría 236 K, establezca cuáles serán ahora las energías libres necesarias para crear embriones de radios 5, 7 y 10 Å. (e) Calcule cuál será la concentración de embriones críticos para la nueva temperatura.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol, T_F = 1 083 °C, γ_{SL} = 1.4·10⁻⁵ J/cm², calor latente molar de solidificación = -13.06 kJ/mol y k_B = 1.38·10⁻²³ J/K. Suponga que las densidades del líquido y del sólido son iguales y valen 8.90 g/cm³.

(a) Si $T = T_F$, entonces, $\Delta g = 0$, por lo que la variación de energía libre asociada con la creación de un embrión de radio r se calculará como:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma_{SL}$$

Así que, para el radio $r_1 = 5\cdot 10^{-8}$ cm,

$$\Delta G_1 = 4\pi r_1^2\gamma_{SL} = (4\pi)\cdot(5\cdot 10^{-8}\ \text{cm})^2\cdot(1.4\cdot 10^{-5}\ \text{J/cm}^2) =$$

$$= 4.40\cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

Y del mismo modo, para los radios $r_2 = 7\cdot 10^{-8}$ cm y $r_1 = 10\cdot 10^{-8}$ cm se obtienen los valores $\Delta G_2 = 8.62\cdot 10^{-19}$ y $\Delta G_3 = 1.76\cdot 10^{-18}$ J, respectivamente.

(b) La concentración de átomos de cobre se calcula como:

$$n_0 = [\text{Cu}] = 8.90\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{63.55\ \text{g}}\cdot\frac{N_A\ \textit{átomos}}{1\ \text{mol}} =$$

$$= 8.43\cdot 10^{22}\ \textit{átomos}/\text{cm}^3$$

De acuerdo con la Expresión (8.18), el número de embriones de radio r se puede estimar como:

$$n_r = n_0\exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$$

Para el embrión de radio $r_1 = 5\cdot 10^{-8}$ cm,

$$n_{r_1} = 8.43\cdot 10^{22}\frac{\textit{át.}}{\text{cm}^3}\exp\left(-\frac{4.40\cdot 10^{-19}\ \text{J}}{1.38\cdot 10^{-23}\ \text{J/K}\cdot 1356\ \text{K}}\right)\frac{\textit{emb.}}{\textit{át.}} =$$

$$= 5.18\cdot 10^{12}\frac{\textit{emb.}}{\text{cm}^3}$$

Y procediendo de forma análoga para los embriones de radio $r_2 = 7\cdot 10^{-8}$ cm y $r_1 = 10\cdot 10^{-8}$ cm, se llega a que $n_{r_2} = 833.08$ y $n_{r_3} = 1.20\cdot 10^{-18}$ *embriones*/cm³, lo que significa que la concentración de estos cae espectacularmente a medida que se incrementa el valor de sus radios.

(c) La energía libre crítica se calcula a través de la Expresión (8.5):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta g)^2}$$

© Ediciones Paraninfo

Dado que $\Delta g = 0$, la energía crítica sería virtualmente infinita, lo que quiere decir que a la temperatura de fusión (esto es, sin grado de subenfriamiento alguno) la solidificación es imposible y no existirán embriones críticos.

(d) La temperatura del sistema para este subenfriamiento será de 1 356 K – 236 K = 1 120 K. Por otro lado, el valor de Δg ya no será cero, y es necesario estimarlo. Una aproximación puede conseguirse aplicando la Expresión (8.8), según la cual:

$$\Delta g(T) \cong \frac{\Delta h_F}{T_F}(T_F - T)$$

en la que interviene el valor de Δh_F, que podemos calcular a partir del valor del calor latente que aparece en los datos, a saber,

$$\Delta h_F = -13.06\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\cdot\frac{1\,\text{mol}}{63.55\,\text{g}}\cdot\frac{8.90\,\text{g}}{\text{cm}^3} = -1.83\frac{\text{kJ}}{\text{cm}^3}$$

donde el signo menos se debe a que el proceso de solidificación (al contrario que el de fusión) es exotérmico. Llevando el valor obtenido para Δh_F a la expresión de Δg, se obtiene:

$$\Delta g(1\,120\,\text{K}) \cong \frac{-1.83\cdot 10^3\,\text{J/cm}^3}{1\,356\,\text{K}}(236\,\text{K}) = -318.50\ \text{J/cm}^3$$

Así que, para el radio $r_1 = 5\cdot 10^{-8}$ cm,

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= \tfrac{4}{3}\pi r_1^3\Delta g + 4\pi r_1^2\gamma_{SL} = \\ &= (\tfrac{4}{3}\pi)\cdot(5\cdot 10^{-8}\,\text{cm})^3\cdot(-318.50\,\text{J/cm}^3) + \\ &+ (4\pi)\cdot(5\cdot 10^{-8}\,\text{cm})^2\cdot(1.4\cdot 10^{-5}\ \text{J/cm}^2) = \\ &= 4.35\cdot 10^{-19}\ \text{J}\end{aligned}$$

Y del mismo modo, para los radios $r_2 = 7\cdot 10^{-8}$ cm y $r_1 = 10\cdot 10^{-8}$ cm se obtienen los valores $\Delta G_2 = 8.50\cdot 10^{-19}$ J y $\Delta G_3 = 1.72\cdot 10^{-18}$ J, respectivamente.

(e) La energía libre crítica $\Delta G^*(T)$ puede calcularse como sigue:

$$\Delta G^*(T) = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_F^2}{3(\Delta h_F)^2(T_F - T)^2}$$

Sustituyendo valores, llegamos a que:

$$\Delta G^*(1\,120\,\text{K}) = \frac{(16\pi)\cdot(1.4\cdot 10^{-5}\,\text{J/cm}^2)^3\cdot(1\,356\,\text{K})^2}{(3)\cdot(-1.83\cdot 10^3\,\text{J/cm}^3)^2\cdot(236\,\text{K})^2} =$$

$$= 4.53\cdot 10^{-19}\ \text{J}$$

La concentración de embriones críticos será igual a:

$$n^* = n_0\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) =$$

$$= 8.44\cdot 10^{22}\,\frac{\text{át.}}{\text{cm}^3}\cdot\exp\left(\frac{(-4.53\cdot 10^{-19}\,\text{J})}{(1.38\cdot 10^{-23}\,\text{J/K})\cdot(1\,120\,\text{K})}\right)\frac{\text{emb.}}{\text{át.}} =$$

$$= 1.58\cdot 10^{10}\ \textit{embriones}/\text{cm}^3$$

Ejercicio resuelto 8.5

Un metal en estado vapor (*V*) está depositándose originando un sólido (*S*) sobre la superficie de otro material (*N*). Este sólido (*S*) crece adoptando forma de casquetes esféricos con un ángulo de contacto de 90°. (a) Calcule cuál es la relación entre las energías interficiales γ_{NS} y γ_{NV}. (b) Compare el valor de la energía libre de Gibbs crítica en esta situación frente al que regiría en condiciones de nucleación homogénea.

(a) Según la ecuación de Young-Dupré $\gamma_{NS} + \gamma_{SV}\cdot 0 = \gamma_{NV}$, por lo que la relación pedida resulta $\gamma_{NS}/\gamma_{NV} = 1$.

(b) Para la nucleación heterogénea, de acuerdo con la Expresión (8.15):

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta g)^2}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

Por lo que, sustituyendo el valor del ángulo de contacto, se llega a que:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta g)^2}(2 - 0 + 0) = \tfrac{1}{2}\Delta G^*_{HOM}$$

Ejercicio resuelto 8.6

En una transformación que se rige por la ley de Avrami, se sabe que la fracción volumétrica transformada es del 0.010 % transcurridos 150 s y del 1.005 %, al cabo de 1 500 s. Calcule los parámetros *n* y *c* de dicha ley.

De acuerdo con la ley de Avrami,

$$1 - x = \exp\left(-(ct)^n\right)$$

Tomando logaritmos en ambos miembros de la igualdad,

$$\ln(1 - x) = -(ct)^n \qquad (1)$$

© Ediciones Paraninfo

Particularizando esta ecuación para las parejas de valores (t_1, x_1) y (t_2, x_2), y dividiendo miembro a miembro las expresiones obtenidas, se llega a que:

$$\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)} = \left(\frac{t_2}{t_1}\right)^n$$

Por lo que, tomando logaritmos de nuevo,

$$n = \ln\left(\frac{\ln(1-x_2)}{\ln(1-x_1)}\right) \Big/ \ln(t_2/t_1)$$

Y sustituyendo valores,

$$n = \ln\left(\frac{\ln(1-1.005\cdot 10^{-2})}{\ln(1-0.010\cdot 10^{-2})}\right) \Big/ \ln(1\,500/150) \approx 4.615/2.303 \approx 2$$

Para calcular el valor de c, despejamos de la Expresión (1),

$$-\ln(1-x) = c^n \cdot t^n$$

de donde

$$c = t^{-1} \cdot \left[-\ln(1-x)\right]^{\frac{1}{n}}$$

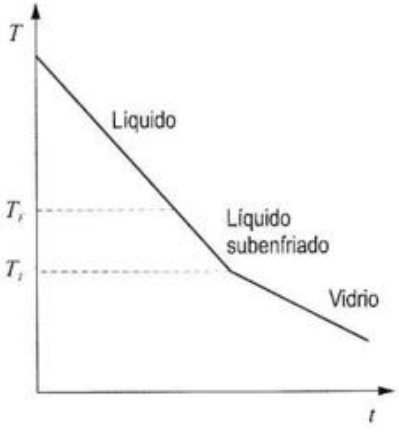
Y sustituyendo el valor de n y los correspondientes, por ejemplo, a la pareja (t_1, x_1), resulta entonces que c toma el valor:

$$c = (150\,\text{s})^{-1} \cdot \left[-\ln(1-0.010\cdot 10^{-2})\right]^{\frac{1}{2}} = 6.67\cdot 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$$

Ejercicio resuelto 8.7

Dibuje la curva de enfriamiento que se mediría sobre un material que, desde el estado líquido, es enfriado a un ritmo conducente a la formación de un vidrio.

La curva *T-t* mostraría un aspecto similar al siguiente:



Como se ve, el tramo horizontal que debería aparecer a temperaturas algo inferiores a T_F ha desaparecido, lo que indica que la cristalización ha sido inhibida. A la temperatura T_V se produce una inflexión que denota un cambio en la capacidad calorífica del material. Para temperaturas superiores a T_F, el material es un líquido. En el intervalo entre T_F y T_V el material es un líquido subenfriado. A partir de T_V, el material es un vidrio.

Capítulo 9

Ejercicio resuelto 9.1

Una aleación de 61.9Sn-38.1Pb (porcentaje en masa), con densidad de 9.34 g/cm³, tiene microestructura eutéctica y funde a la temperatura eutéctica T_E de 183 °C. Si una muestra de dicha aleación se subenfría 1.1 °C por debajo de T_E, calcule el espesor laminar mínimo.
Datos: $\gamma_{Pb\text{-}Sn}$ = 2·10⁻³ J/cm², calor latente molar de fusión = -1.1 kJ/mol, M(Pb) = 207.19 g/mol y M(Sn) = 118.69 g/mol.

Comencemos calculando la «masa molar de la aleación», que necesitaremos para calcular el calor latente en unidades de energía por unidad de volumen.

En 100 g de aleación habrá el siguiente reparto de número de moles:

$$n_{Sn} = 61.9\,\text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{118.69\,\text{g}} = 0.522\ \text{moles de Sn}$$

$$n_{Pb} = 38.1\,\text{g}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{207.19\,\text{g}} = 0.184\ \text{moles de Pb}$$

Así pues, las respectivas fracciones molares serán:

$$x_{Sn} = \frac{0.522}{0.522+0.184} = 0.739$$

$$x_{Pb} = \frac{0.184}{0.522+0.184} = 0.260$$

Por lo que la masa molar media valdrá:

$$\overline{M} = x_{Sn}\cdot M_{Sn} + x_{Pb}\cdot M_{Pb} = 141.58\ \text{g/mol}$$

La entalpía de fusión a T_E por unidad de volumen se calcularáa partir de L_F como:

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

$$\Delta h_E = -1.1\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\cdot\frac{1\text{ mol}}{141.58\text{ g}}\cdot\frac{9.34\text{ g}}{\text{cm}^3} = -72.57\frac{\text{J}}{\text{cm}^3}$$

El espaciado interlaminar mínimo se calculará entonces, de acuerdo con la Expresión (9.3), como:

$$\lambda_{min} = \frac{-2\gamma_{12}T_E}{\Delta h_E \Delta T} = \frac{(-2)\cdot(2\cdot10^{-5}\text{ J/cm}^2)\cdot(456\text{ K})}{(-72.57\text{ J/cm}^3)\cdot(1.1\text{ K})} =$$

$$= 2.28\cdot10^{-4}\text{ cm} = 2.28\,\mu\text{m}$$

Ejercicio resuelto 9.2

Para un determinado sistema se ha estudiado con detalle el movimiento de avance de la frontera de solidificación eutéctico-líquido y se ha encontrado que se cumple que $v\lambda_M^2 = 10^{-16}$ m³/s. (a) Determine a qué grado de subenfriamiento deberá estar sometido el sistema para que la velocidad de avance sea de $7.1\cdot10^{-5}$ m/s. (b) Si quisiera duplicarse la velocidad de avance, indique qué grado de subenfriamiento sería necesario. Suponga que el espaciado interlaminar es, en todos los casos, igual al espaciado λ_M. Dato: $\gamma_{12}T_E/\Delta h_E = -8.95\cdot10^{-6}$ K·m

(a) Si la velocidad de crecimiento es $7.1\cdot10^{-5}$ m/s, el espaciado interlaminar que maximiza la velocidad de crecimiento valdrá:

$$\lambda_M = \sqrt{\frac{10^{-16}\text{ m}^3/\text{s}}{7.1\cdot10^{-5}\text{ m/s}}} = 1.19\cdot10^{-6}\text{ m} = 1.19\,\mu\text{m}$$

Suponiendo $\lambda_M = 2\lambda_{min}$, entonces $\lambda_{min} = \left(\frac{1}{2}\right)\cdot(1.19\cdot10^{-6}\text{ m}) = 5.95\cdot10^{-7}$. Como, por otro lado,

$$\lambda_{min} = \frac{-2\gamma_{12}T_E}{\Delta h_E \Delta T} = \frac{(-2)\cdot(-8.95\cdot10^{-6}\text{ K}\cdot\text{m})}{\Delta T} = \frac{1.79\cdot10^{-5}\text{ K}\cdot\text{m}}{\Delta T}$$

se obtiene que

$$\Delta T = \frac{1.79\cdot10^{-5}\text{ K}\cdot\text{m}}{\lambda_{min}} = \frac{1.79\cdot10^{-5}\text{ K}\cdot\text{m}}{5.95\cdot10^{-7}\text{ m}} = 30.08\text{ K}$$

(b) Si la velocidad de crecimiento se duplica, $v = 1.42\cdot10^{-4}$ m/s, el espaciado interlaminar máximo valdrá

$$\lambda_M = \sqrt{\frac{10^{-16}\text{ m}^3/\text{s}}{1.42\cdot10^{-4}\text{ m/s}}} = 8.39\cdot10^{-7}\text{ m}$$

de donde $\lambda_M = \left(\frac{1}{2}\right)\cdot(8.39\cdot10^{-7}\text{ m}) = 4.20\cdot10^{-7}$ m y

$$\Delta T = \frac{1.79\cdot10^{-5}\text{ K}\cdot\text{m}}{\lambda_{min}} = \frac{1.79\cdot10^{-5}\text{ K}\cdot\text{m}}{4.20\cdot10^{-7}\text{ m}} = 42.62\text{ K}$$

Ejercicio resuelto 9.3

Una aleación de cobre y níquel, con el 40 % atómico en Ni, solidifica entre las temperaturas de 1 548 K y 1 473 K. Sabiendo que el calor específico molar de dicha aleación varía con la temperatura según:

$$c_p(T) = \left(23.64 + 6.53\cdot10^{-3}T\right)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(a) Calcule la variación de entropía que se produce durante la solidificación de dicha aleación y compárela con los correspondientes valores que se producen en la solidificación del cobre y del níquel puros. (b) Determine, asimismo, el calor liberado durante la solidificación de la aleación. Utilice en sus cálculos las siguientes expresiones: $c_p = dH/dT$ y $dS = (c_p/T)dT$.

Datos: Calores latentes de fusión: L_F(Cu)= 13.02 kJ/mol y L_F(Ni) = 17.16 kJ/mol. T_F(Cu)= 1 356.4 K y T_F(Ni) = 1 726 K.

(a) Para calcular la variación de entropía que se produce durante la solidificación de la aleación, habrá que integrar la expresión $dS = (c_p/T)dT$, entre las temperaturas de 1 473 K y 1 548 K,

$$\Delta S = -\int_{1473}^{1548}\frac{c_p}{T}dT = -\int_{1473}^{1548}\left(23.64/T + 6.53\cdot10^{-3}\right)dT =$$

$$= -\left(23.64\left[\ln(T)\right]_{1473}^{1548} + 6.53\cdot10^{-3}\left[T\right]_{1473}^{1548}\right) =$$

$$= -1.66\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

donde el signo menos significa que el estado final (sólido) posee menor entropía que el líquido.

Para los materiales puros, el cambio de entropía, como sabemos, puede calcularse a partir del calor latente, puesto que $\Delta S_F = L_F/T_F$. De este modo, para el cobre:

$$\Delta S_F(\text{Cu}) = -\frac{13.02\cdot10^3\text{ J/mol}}{1356.4\text{ K}} = -9.60\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

© Ediciones Paraninfo

Y para el níquel

$$\Delta S_F(\text{Ni}) = -\frac{17.16\cdot 10^3\ \text{J/mol}}{1\,726\ \text{K}} = -9.94\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Resultan, por tanto, unas 6 veces superiores, en valor absoluto, a la que se produce durante la solidificación de la aleación.

(b) El calor liberado se calculará, integrando ahora $dH = c_P dT$, entre las temperaturas límites, esto es,

$$\Delta H = -\int_{1473}^{1548} c_p dT = -\int_{1473}^{1548} \left(23.64 + 6.53\cdot 10^{-3} T\right) dT =$$

$$= -\left(23.64\left[T\right]_{1473}^{1548} + \tfrac{1}{2} 6.53\cdot 10^{-3}\left[T^2\right]_{1473}^{1548}\right) =$$

$$= -2\,512.7\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

frente a los -13 020 J/mol y -17 160 J/mol que se liberan durante la solidificación del cobre y del níquel puros (valores unas 5 veces superiores).

Ejercicio resuelto 9.4

Suponga que una solución sólida de hierro que contiene un 0.08 % atómico de carbono es calentada hasta 727 °C y luego enfriada bruscamente hasta 400 °C. Se obtiene así una solución sólida sobresaturada, ya que la solubilidad del carbono en el hierro es de solo un 0.0011 % atómico a esta última temperatura. Manteniendo la muestra a dicha temperatura, se observa que comienzan a precipitar partículas de un compuesto que responde a la fórmula Fe_3C. Calcule el tiempo necesario que ha de transcurrir para que las partículas alcancen un radio medio de 100 nm.
Datos: $D_0 = 1.1\cdot 10^{-6}$ m²/s y $Q_D = 87\,000$ J/mol.

Para los propósitos de este problema, es válido aceptar la aproximación de que las concentraciones atómicas equivalen a las fracciones atómicas (las densidades implicadas deberían ser las mismas para que esto fuera exacto).

De acuerdo con la Expresión (9.25),

$$r_P(t) = \left(\frac{c_0 - c_M}{c_P - c_0}\right)\sqrt{Dt}$$

siendo $c_0 = 0.08\cdot 10^{-2}$, $c_M = 0.0011\cdot 10^{-2}$ y $c_P = 0.25$ (este último valor se desprende del hecho que por cada cuatro átomos de compuesto, 3 son de hierro y 1 de carbono, o sea, un 25 % es de carbono).

A la temperatura de 673 K, de acuerdo con la Expresión (7.13), la difusividad toma el valor:

$$D(673\,\text{K}) = D_0 \exp\left(-Q_D/(RT)\right) =$$

$$= (1.10\cdot 10^{-6}\ \text{m}^2/\text{s})\cdot \exp\left(\frac{-87\,000\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(8.31\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(673\,\text{K})}\right) =$$

$$= 1.93\cdot 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s}$$

Por lo que

$$r_P(t) = \left(\frac{0.08\cdot 10^{-2} - 0.0011\cdot 10^{-2}}{0.25 - 0.08\cdot 10^{-2}}\right)\sqrt{1.93\cdot 10^{-13}\, t}$$

Por tanto, si se quiere que $r_P = 10^{-7}$, entonces, $t = 5\,155.66$ s, unas 1.43 horas. Si la temperatura se hace descender hasta la ambiental, el crecimiento del precipitado será aún más lento.

Ejercicio resuelto 9.5

Un sistema de dos componentes, A y B, que está constituido por dos fases, una líquida (L) y otra sólida (α), está siendo enfriado y sufre una transformación peritéctica $L + \alpha \rightarrow \beta$. (a) Con los datos proporcionados, calcule el tiempo que sería necesario esperar para que la reacción se consumara completamente. (b) Calcule igualmente el tiempo necesario para que la reacción alcance el 50 % de su desarrollo total.
Datos: Radio medio de las partículas de fase α = 10 μm, Fracción inicial de fase α: 10 %, $k^2\tilde{D} = 3.7\cdot 10^{-14}$ m²/s y $z = 1.5$.

(a) De acuerdo con la Expresión (9.37),

$$t_{final} = \frac{R^2 z^{2/3}}{k^2\tilde{D}} = \frac{(10\cdot 10^{-6}\ \text{m})^2\cdot(1.5)^{2/3}}{(3.7\cdot 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s})} = 3\,541.54\ \text{s}$$

(b) Completada la transformación peritéctica, la fracción transformada final sería de $x_{final} = z\phi_S^0 = 1.5\cdot 0.1 = 0.15$. Se pide ahora calcular el tiempo necesario para el que la fracción transformada fuera de $x = 0.5\cdot x_{final} = 0.075$. De acuerdo con la Expresión (9.36),

$$t = \frac{R^2}{k^2\tilde{D}}\left[\sqrt[3]{1-(1-z)x/x_{final}} - \sqrt[3]{1-x/x_{final}}\right]^2 =$$

$$= \frac{(10\cdot 10^{-6}\ \text{m})^2}{(3.7\cdot 10^{-14}\ \text{m}^2/\text{s})}\left[\sqrt[3]{1-(1-1.5)\cdot 0.075/0.15} -\right.$$

$$\left.-\sqrt[3]{1-0.075/0.15}\right]^2 = (2\,702.70\ \text{s})\cdot\left[\sqrt[3]{1.25} - \sqrt[3]{0.5}\right]^2 =$$

$$= 217.25\ \text{s}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 9.6

El proceso de recristalización se ha estudiado en experiencias con muestras de cobre puro sometidas a deformaciones en frío del 98 %. Como resultado de dichas experiencias, se han obtenido los siguientes datos:

T(K)	Tiempo de recrist. (s)
300	$1.77 \cdot 10^{8}$
320	$1.77 \cdot 10^{7}$
340	$2.66 \cdot 10^{6}$
360	$4.78 \cdot 10^{5}$
400	$2.48 \cdot 10^{4}$
450	$1.27 \cdot 10^{3}$
500	$1.20 \cdot 10^{2}$

(a) Determine la energía de activación de la recristalización y el valor de la constante *c* que interviene en la ley de Avrami. Considere que el exponente *n* que aparece en dicha ley vale 3.

(b) Una muestra completamente recristalizada, tras ser sometida a 450 K durante 100 minutos, pasa a tener un tamaño de grano de 80 μm, y al cabo de 200 minutos de 102 μm. Averigüe qué tamaño de grano tendría, a esa misma temperatura, al cabo de 5 horas.

(a) Según la Expresión (9.48), el tiempo de recristalización puede calcularse como:

$$t_R = \frac{2(\ln 2)^{\frac{1}{n}}}{c} = \frac{1.77}{c}$$

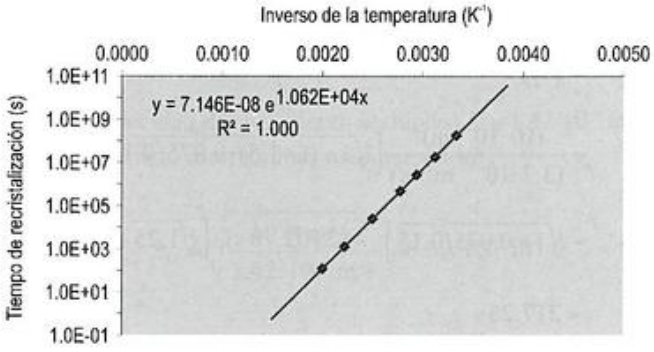
y como c:

$$c(T) = c_0 \exp\left(-Q_R/(RT)\right)$$

se deduce que:

$$t_R = \left(1.77/c_0\right)\exp\left(Q_R/(RT)\right)$$

Por tanto, si se representa t_R frente a $1/T$, se obtendrá una curva a la que puede añadírsele una curva de regresión (con ayuda de Microsoft Excel®, por ejemplo),



de donde $Q_R/R = 10\,620$ y $(1.77/c_0) = 7.146 \cdot 10^{-8}$, por lo que $Q_R = 88\,252$ J/mol y $c_0 = 2.47 \cdot 10^{7}$ s^{-1}.

(b) Supondremos que el engrosamiento de grano se rige por la ley:

$$D = (At)^{\frac{1}{n}}$$

que particularizada para dos parejas de valores (D_1, t_1) y (D_2, t_2), nos permite obtener:

$$D_1 = (At_1)^{\frac{1}{n}} \quad \text{y} \quad D_2 = (At_2)^{\frac{1}{n}}$$

dividiendo entre ellas

$$D_1/D_2 = (t_1/t_2)^{\frac{1}{n}}$$

y tomando logaritmo en ambos miembros se obtiene

$$\ln(D_1/D_2) = \tfrac{1}{n}\ln(t_1/t_2)$$

de donde

$$n = \ln(t_1/t_2)/\ln(D_1/D_2) =$$
$$= \ln(100/200)/\ln(80/102) = 2.85 \approx 3$$

Y como $A = D^n/t$, sustituyendo, por ejemplo, la primera pareja de valores, se obtiene

$$A = D_1^n/t_1 = (80)^3/(100) = 5\,120 \ \mu\text{m}^3/\text{min}$$

Por lo que, al cabo de 5 horas (300 min), el tamaño de grano será de:

$$D = (At)^{\frac{1}{n}} = (5\,120 \cdot 300)^{\frac{1}{3}} = 115.4 \ \mu\text{m}$$

Ejercicio resuelto 9.7

Con los datos del problema resuelto 9.6: (a) Determine la temperatura de recristalización para el cobre. (b) Compare el valor obtenido con la regla práctica establecida al respecto.
Dato: la temperatura de fusión del cobre es de 1 083 °C.

(a) Para calcular la temperatura de recristalización habría que calcular la temperatura para la que t_R = 1 hora, o sea, 3 600 s. Despejando T de la expresión,

$$t_R = \left(1.77/c_0\right)\exp\left(Q_R/(RT)\right)$$

© Ediciones Paraninfo

se llega a que

$$T = (Q_R/R)/(\ln(t_R) - \ln(1.77/c_0))$$

Y sustituyendo valores,

$$T = (10\,620)/(\ln(3\,600) - \ln(7.146 \cdot 10^{-8})) = 430 \text{ K}$$

(b) Según la regla práctica, la temperatura de recristalización puede estimarse como:

$$T_R = \tfrac{1}{2} T_F = \tfrac{1}{2}(1\,083 + 273) = 678 \text{ K}$$

o bien,

$$T_R = \tfrac{1}{3} T_F = \tfrac{1}{3}(1\,083 + 273) = 452 \text{ K}$$

que en este caso se acerca bastante más al valor calculado en (a). El que el valor obtenido en (a) sea aún más bajo puede deberse a que fue calculado sobre muestras sometidas a un grado de deformación extraordinariamente severo (del 98 %, cuando un 75 % ya se considera alto).

Capítulo 10

Ejercicio resuelto 10.1

Para una aleación binaria, encuentre relaciones que permitan convertir las fracciones molares a fracciones en masa (másicas) y viceversa.

Consideremos una hipotética aleación binaria formada a partir de las masas m_A y m_B de sus componentes A y B, respectivamente. Si las masas molares de ambos componentes son M_A y M_B, entonces se cumple que:

$$m_A = n_A M_A \quad \text{y} \quad m_B = n_B M_B$$

siendo n_A y n_B el número de moles de cada una de las especies. La fracción en masa de A se calculará simplemente como:

$$c_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{n_A M_A}{n_A M_A + n_B M_B} \qquad (1)$$

Y la fracción molar (o atómica, que es la misma) como:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_B/M_B} = \frac{m_A M_B}{m_A M_B + m_B M_A} \qquad (2)$$

Dividiendo ahora la última Expresión de (1) entre $(n_A + n_B)$ se llega a que

$$c_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$$

Dividiendo, finalmente, la última Expresión de (2) entre $(m_A + m_B)$ se llega a que

$$x_A = \frac{c_A M_B}{c_A M_B + c_B M_A}$$

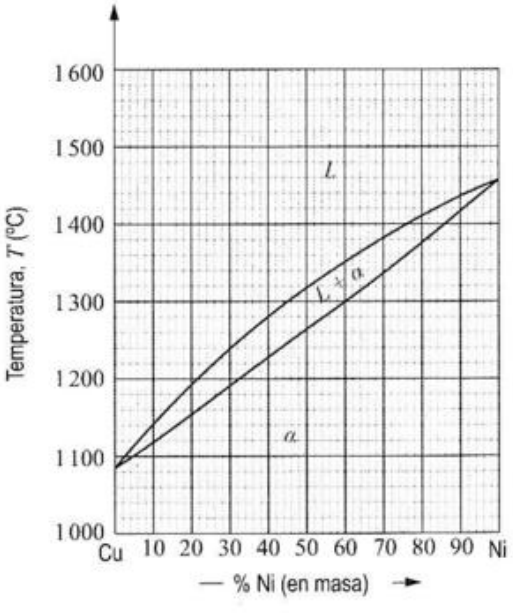
De modo semejante puede obtenerse que

$$c_B = \frac{x_B M_B}{x_A M_A + x_B M_B}$$

$$x_A = \frac{c_B M_A}{c_A M_B + c_B M_A}$$

Ejercicio resuelto 10.2

Una aleación equimolar de Cu-Ni se calienta hasta la región bifásica ($\alpha + L$). Si la composición de la fase α es del 60 % Ni (porcentaje en masa), determine:
(a) La temperatura a la que se halla la aleación.
(b) La composición de la fase líquida.
(c) Las fracciones de ambas fases.
Datos: M(Ni) = 58.71 g/mol y M(Cu) = 63.55 g/mol.



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(a) Trazando una línea vertical en el 60 % Ni, el punto de intersección con la línea de sólidus determina la temperatura (1 300 °C) a la que se encuentra la aleación.

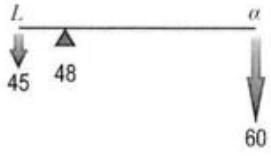
(b) El extremo izquierdo de la línea de enlace, que intercepta a la línea líquidus, es el punto que marca la composición de la fase líquida. Del diagrama se obtiene que esta será del 45 %.

Puesto que en el eje de composiciones estas están expresadas en porcentajes en masa, conviene en primer lugar, calcular la composición de nuestra aleación, refiriéndola al porcentaje de Ni.

Como por cada mol de Ni estará presente un mol de Cu, el porcentaje de Ni será, pues, de:

$$c = 100 \cdot \frac{58.71}{58.71 + 63.55} = 48\ \%$$

(c) Aplicando la regla de la palanca, se obtiene:

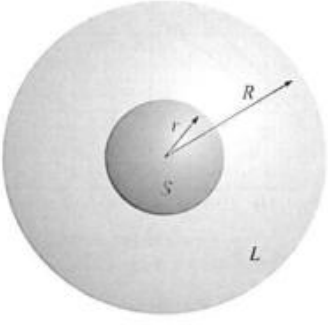


$$F_\alpha = 100 \cdot \frac{48-45}{60-45} = 20\ \% \quad \text{y} \quad F_L = 100 \cdot \frac{60-48}{60-45} = 80\ \%$$

Ejercicio resuelto 10.3

Para un sistema binario de tipo I, en función de la fracción de sólido f_S: (a) Encuentre la distribución radial de composición de una esfera que va solidificando a partir de líquido en condiciones de inequilibrio. (b) Exprese la composición promediode dicha esfera. (c) Demuestre que el resultado coincide con la Expresión (10.7).

(a) Supongamos un volumen esférico de radio R, inicialmente todo lleno de líquido. En el centro de dicha esfera germinará otra esfera, esta de fase sólida, cuyo radio, r, irá creciendo hasta alcanzar el valor máximo R.



Con estos supuestos, la fracción de sólido, f_S, se calcula como:

$$f_S = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r}{R}\right)^3 \qquad (1)$$

de donde, $r = R\sqrt[3]{f_S}$. De acuerdo con la *ecuación de Scheil*, Expresión (10.4), la composición de la esfera solidificada variará con la distancia al centro del modo siguiente:

$$c_r = kc\left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3\right)^{(k-1)} \qquad (2)$$

(b) La composición media de la esfera solidificada, en un instante arbitrario para el que la fracción de fase sólida es f_S y el radio de la esfera sólida es $r = R\sqrt[3]{f_S}$, se calculará como el promedio integral extendido a todo el volumen de la esfera solidificada, esto es:

$$\bar{c}_S = \frac{1}{(\frac{4}{3}\pi R^3 f_S)}\int_0^{R\sqrt[3]{f_S}} c_r \cdot (4\pi r^2)dr =$$

$$= \frac{3kc}{f_S R^3}\int_0^{R\sqrt[3]{f_S}} r^2\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3\right]^{(k-1)} dr =$$

$$= -\frac{c}{f_S}\left[1 - \frac{r^3}{R^3}\right]^k\Bigg|_0^{R\sqrt[3]{f_S}} = \frac{c}{f_S}\left(1 - [1 - f_S]^k\right) \qquad (3)$$

Adviértase que $\bar{c}_S$ tiende a c cuando $f_S \to 1$, como cabría esperar, pero en el límite $f_S \to 0$, surge una indeterminación fácilmente resoluble apelando a la Expresión (2). Para salvar esta situación es mejor escribir:

$$\bar{c}_S = \begin{cases} kc & si \quad f_S = 0 \\ \dfrac{c}{f_S}\left(1 - [1 - f_S]^k\right) & si \quad 0 < f_S \le 1 \end{cases} \qquad (4)$$

(c) Teniendo en cuenta que $k = c_S/c_L$, la ecuación de Scheil, Expresión (10.4), puede reescribirse como:

$$c_L = c(1 - f_S)^{k-1}$$

de donde,

$$1 - (c_L/c)^{\frac{1}{k-1}} = f_S$$

Lo que introducido en la Expresión (3) conduce a:

$$\bar{c}_S = \frac{c\left(1 - (c_L/c)^{\frac{k}{k-1}}\right)}{1 - (c_L/c)^{\frac{1}{k-1}}}$$

que coincide con la Expresión (10.7).

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 10.4

Se sabe que un hipotético diagrama de fases de dos elementos A y B, tales que $M_B = 2M_A$, posee las siguientes características:

- Solubilidad total en estado líquido.
- Temperaturas de fusión: $T_A = 1\,000$ °C; $T_B = 600$ °C.
- Los dos elementos A y B forman un compuesto C con un 40 % B, que funde congruentemente a 1 200 °C.
- Existe una transformación eutéctica en la zona entre A y C:

$$L(25\%B) \xrightleftharpoons{500°C} A + C$$

- Existe una transformación peritéctica en la zona entre C y B:

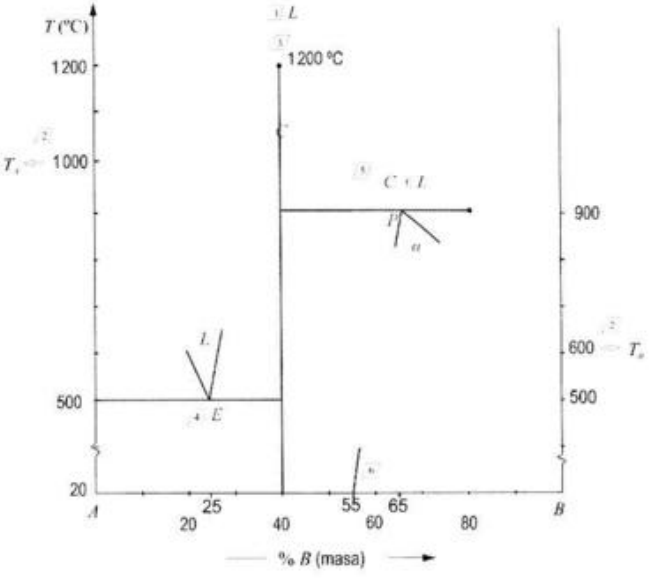
$$C + L(80\%B) \xrightleftharpoons{900°C} \alpha(65\%B)$$

- La fase α es una solución sólida de A en B, con solubilidad máxima a temperatura ambiente del 45 % en A (= 55 % en B).

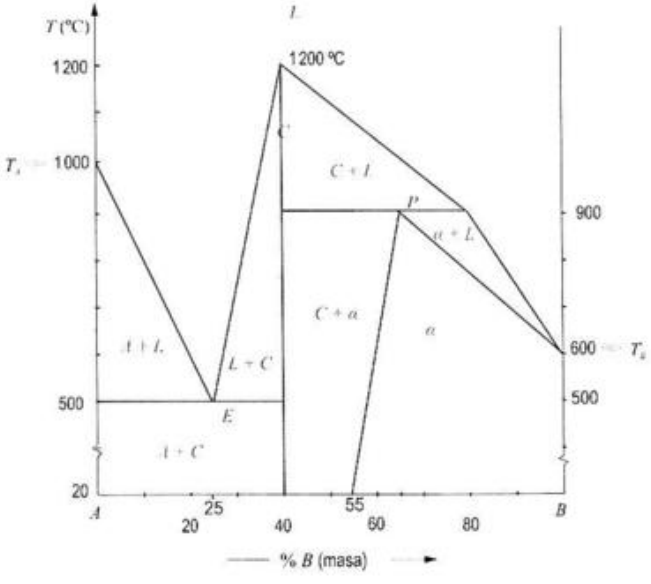
Se pide:

(a) Dibuje el diagrama de equilibrio correspondiente considerando que sus líneas son rectas.
(b) Halle la fórmula empírica del compuesto.
(c) Sitúe en el diagrama una aleación formada por 5 g de A y 5 g de C. Calcule para dicha aleación la masa de A y la masa de C contenidas en la porción eutéctica a temperatura ambiente.
(d) Sitúe en el diagrama una aleación formada por 5 g de B y 5 g de C, y realice una curva de enfriamiento de la misma en condiciones de equilibrio, desde 1 200 °C hasta temperatura ambiente, indicando la microestructura que se observaría en cada tramo.
(e) Represente la microestructura final, a temperatura ambiente, si el enfriamiento referido en el apartado anterior se realizase en condiciones de inequilibrio.

a) La observación de todas y cada una de las características del diagrama que menciona el enunciado lleva a plantear el siguiente esbozo (cada número corresponde a la característica enumerada en el enunciado que permite dibujar las líneas de su entorno).



Uniendo todas las líneas, y teniendo en cuenta que no pueden existir dos zonas monofásicas contiguas, esto es, que en sentido horizontal han de alternarse regiones monofásicas con bifásicas, resulta:



b) Suponiendo que el compuesto responde a la fórmula $C \equiv A_n B_m$, se trata ahora de encontrar los valores de n y m. Teniendo en cuenta que la composición en masa del compuesto es del 40 % B y 60 % A, entonces, por cada 100 g de compuesto tendremos los siguientes moles de A y B:

$$n_A = 60\,\text{g}\,\frac{1\,\text{mol}}{M_A\,\text{g}} = 60/M_A \text{ moles} \quad \text{y}$$

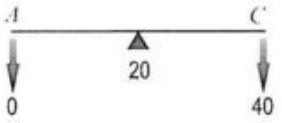
© Ediciones Paraninfo

$$n_B = 40\ \text{g}\ \frac{1\ \text{mol}}{2\text{M}_A\ \text{g}} = 20/\text{M}_A\ \text{moles}$$

siendo M_A la masa molar de *A*. Por tanto, la proporción de número de moles (o de átomos, que es la misma) será de $n_A/n_B = 3:1$, por lo que la fórmula empírica del compuesto será A_3B.

c) Dado que un compuesto de fusión congruente divide al diagrama en dos mitades, podríamos considerar las zonas *A-C* y *C-B* como dos subdiagramas independientes.

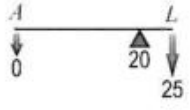
Situar en el diagrama una aleación formada por 5 g *A* y 5 g *C* implica calcular cuál es el porcentaje de *C* en ella. Como las dos masas son iguales, esta aleación se situará justo en la mitad del subdiagrama *A-C*:



esto es, en el 20 % *B*, en relación al diagrama completo.

Una forma alternativa de resolver esta primera parte es la siguiente: Si nuestra aleación se ha formado con 5 g de *A* y 5 g de *C*, está claro que solo estos últimos 5 g *C* aportarán algo de *B*. ¿Cuánto exactamente? El cálculo es sencillo: como el compuesto *C* posee un 40 % *B*, de los 5 g, solo 2 g serán de *B*. Así pues, de los 10 g que en total pesa la aleación, solo 2 g serán de *B*, lo que corresponde a un 20 %, que es el mismo resultado al que habíamos llegado antes.

Para calcular la masa de *A* y *C* contenida en la porción eutéctica, primero habrá que saber qué cantidad hay de sólido eutéctico. Para ello, calcularemos la cantidad de líquido justo antes de la transformación eutéctica. ¿Por qué? Porque dicha cantidad de líquido será la misma que la que tendremos de eutéctico (fíjese en que, por mor de la transformación eutéctica reseñada en la característica (4) del enunciado, todo el líquido se transformará en sólido eutéctico). A una temperatura ligeramente superior a la de la transformación, pongamos por ejemplo a 501 °C, el porcentaje de líquido se calculará a partir de la palanca:



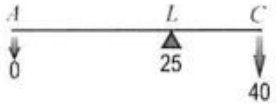
Y resultará ser:

$$F_L = \frac{20-0}{25-0}\cdot 100 = 80\ \%$$

lo que significa que del total de los 10 g de aleación, 8 g serán de eutéctico y los 2 grestantes corresponderán al *A* preeutéctico, que se formó antes de que tuviera lugar la transformación eutéctica.

Así pues, como todo lo que no sea *preeutéctico* estará en el *eutéctico*, ya es muy fácil responder a la cuestión que nos hacía el problema: de los 5 g de *A* que tenemos en total, 2 g forman el preeutéctico, por lo que los 3 g restantes estarán en la porción eutéctica (el resto del eutéctico será *C*).

Otra forma alternativa de proceder es la siguiente: Una vez que sabemos que hay 8 g de eutéctico calculamos la composición de éste, situándonos para ello a una temperatura ligeramente inferior a la de la transformación (por ejemplo, a 499 °C), entonces la palanca sería la siguiente:

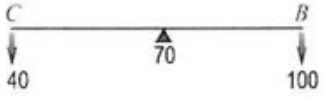


Y los porcentajes de *A* y de *C* se calcularían como:

$$F_A = \frac{40-25}{40-0}\cdot 100 = 37.5\ \% \qquad F_C = 100 - 37.5 = 62.5\ \%$$

lo que significa que de los 8 g de eutéctico, 8 g · (37.5/100) = 3 g serán de *A* y 8 g · (62.5/100) = 5 g serán de *C*.

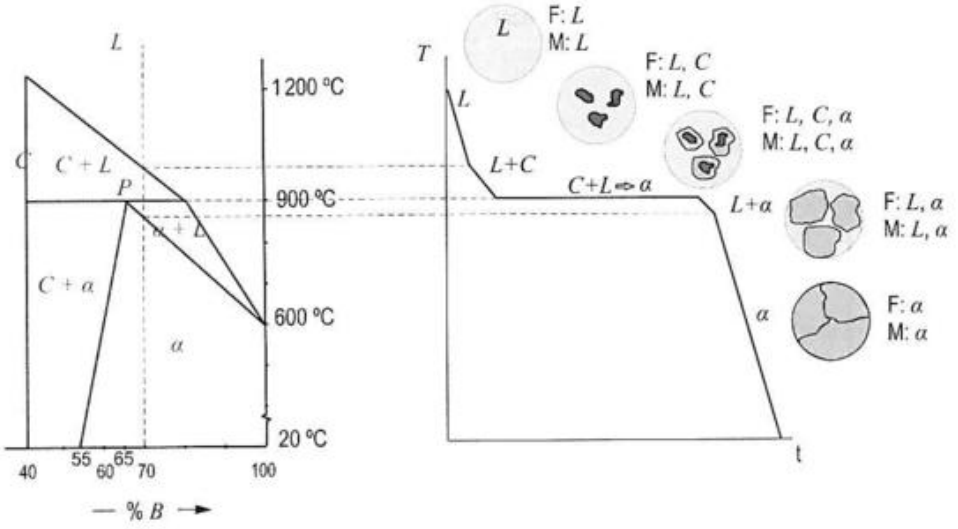
d) Nos fijamos ahora en el subdiagrama *C-B*. Como sucedía en el apartado c), también ahora la aleación posee la misma masa de sus componentes, por lo que deberá estar situada en la mitad del subdiagrama, lo que corresponde con el 70 % *B*, en relación al diagrama completo:



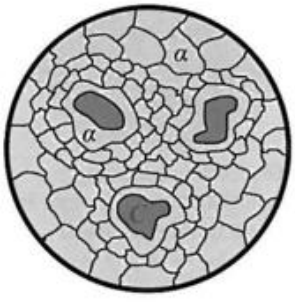
De forma alternativa, podríamos proceder como sigue: Si nuestra aleación de ha formado con 5 g de *B* y 5 g de *C*, para conocer cuántos gramos de *B* tenemos en total habrá que calcular la aportación de los gramos de *C*. Como el compuesto *C* posee un 40 % *B*, de los 5 g, solo 2 g serán de *B*. Así pues, sumados estos 2 g junto con los 5 g que hemos introducido libremente, suman 7 g de *B*, sobre el total de 10 g, es decir, un 70 % de *B*, como antes obtuvimos.

Estamos ahora en disposición de trazar la correspondiente curva de enfriamiento:

© Ediciones Paraninfo



e) Si el enfriamiento se realiza en condiciones de inequilibrio, podría aparecer *cercado*, como consecuencia de la incompletitud de la transformación peritéctica. En la microestructura final se observaría fase *C*, que no tuvo tiempo de reaccionar y transformarse en α. Además, en los granos de α, muy probablemente, podría observarse *microsegregación intragranular*.



Ejercicio resuelto 10.5

De un sistema binario ***A-B*** se conoce que:

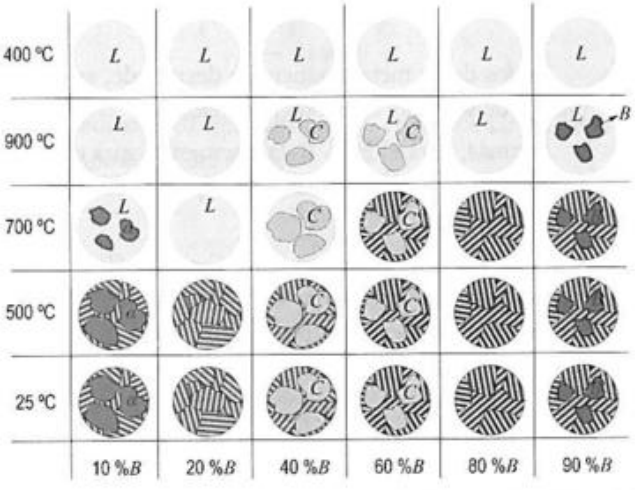
① Las temperaturas de fusión $T_A = 900$ °C y $T_B = 1\,300$ °C.

② Presenta dos transformaciones invariantes de tipo eutéctico a las temperaturas de 600 °C y 800 °C, en las que los sólidos más ricos en ***A*** que aparecen son del 5 y 50 % ***B***, respectivamente.

③ A 25 °C, las solubilidades de ***A*** en ***B*** y de ***B*** en ***A*** son nulas.

④ Existe un compuesto ***C***, que funde congruentemente a 1 400 °C.

Para completar la información, se ha realizado una serie de estudios metalográficos (en equilibrio) para distintas composiciones y temperaturas, cuyos resultados se resumen en la siguiente tabla:



Nota: A temperaturas intermedias entre las indicadas no se observa ningún cambio en las fases presentes, es decir, o bien se encuentra la misma microestructura de la temperatura superior o bien la de la inferior, aunque evidentemente las cantidades de cada fase pueden variar con la temperatura.

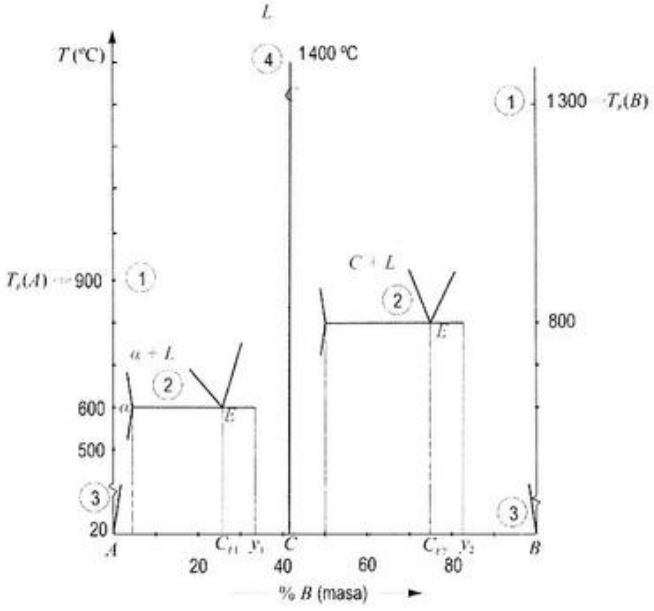
(a) Dibuje con estos datos el diagrama de equilibrio ***A-B***.

(b) Explique cómo resultaría la microestructura correspondiente a la aleación del 10 % ***B***, a 25 °C, si fuese enfriada en condiciones de inequilibrio. Indique los fenómenos de inequilibrio que aparecerían, así como las diferencias con las microestructuras de equilibrio.

(c) Para una aleación del 90 % ***B*** a 25 °C, enfriada en condiciones de equilibrio, señale el porcentaje de ***B*** que se encuentra formando parte del eutéctico.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(a) Con los datos ①, ②, ③ y ④ del enunciado podemos avanzar lo siguiente:



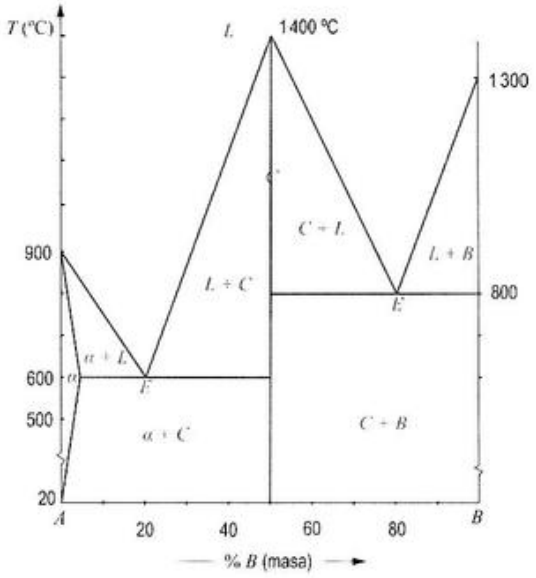
De los datos metalográficos se desprende, en primer lugar, que solo hay una solución sólida α.

Además, para el 20 % B, la microestructura es 100 % eutéctica, luego c_{E1} = 20 % B. Como para el 80 % B sucede lo mismo, c_{E2} = 80 % B.

Por otro lado, el compuesto C es el sólido preeutéctico para composiciones hipoeutécticas de la transformación eutéctica que tiene lugar a 800 °C, luego la composición del compuesto C será del 50 % B. Asimismo, el compuesto C es el sólido preeutéctico para composiciones hipereutécticas de la transformación eutéctica que transcurre a 600 °C, luego y_1 = C = 50 % B.

No hay solubilidad de A en B ya que B es la única fase presente, luego y_2 = 100 % B.

Llevando estas conclusiones al diagrama, podemos ultimar su trazado:

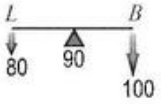


(b) Para una composición C_0 = 10 % B, y con enfriamiento fuera del equilibrio, la microestructura que se obtendría es:

- Granos de α con *coring*
- Laminillas de eutéctico más finas
- Menor cantidad de fase α

(c) $F_{B_{total}} = F_{B_L} + F_{B_{PE}} \Rightarrow F_{B_L} = F_{B_{total}} - F_{B_{PE}}$

Para $T \geq 800$ °C



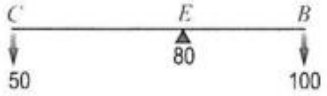
$$F_{B_{PE}} = \frac{90-80}{100-80} \cdot 100 = 50\ \%$$

Para $T \leq 800$ °C

$$F_{B_{total}} = \frac{90-50}{100-50} \times 100 = 80\,\%$$

Por tanto, $F_{B_E} = 80\,\% - 50\,\% = 30\,\%$.

Otra forma de resolver sería la siguiente. Como la porción eutéctica tiene una composición del $c_E = 80\,\%\ B$, el porcentaje de B en el sólido eutéctico se calculará como:



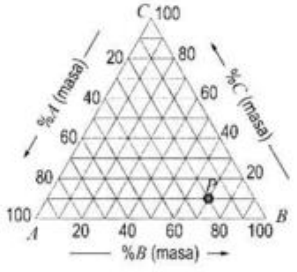
$$F_B = \frac{80-50}{100-50} \times 100 = 60\,\%$$

Como es el líquido el que se transforma en eutéctico, y éste suponía un 50 % del total, el porcentaje en masa de B en el sólido eutéctico se calculará como:

$$F_{B_E} = \frac{60\,\% \times 50\,\%}{100} = 30\,\%$$

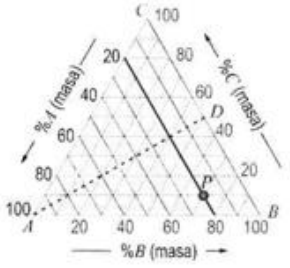
Ejercicio resuelto 10.6

En el diagrama ternario *A-B-C* mostrado en la figura. Indique cuál es la composición del punto *P*.

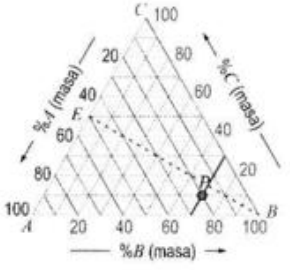


Determinar la composición de un punto de un diagrama ternario es dar el porcentaje en que intervienen sus tres componentes. Lógicamente, como la suma de los tres ha de valer 100, solo necesitamos realmente dos de ellos; el tercero se deduce fácilmente a partir de los otros dos.

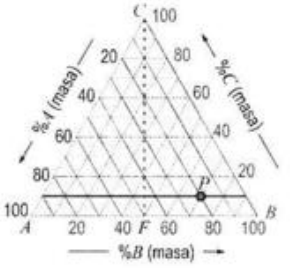
Para determinar el porcentaje de A del punto P, trazamos mentalmente la altura del triángulo que pasa por el punto A (que representa el 100 % de A). Esta altura es el segmento $\overline{AD}$ de la figura. Las líneas paralelas entre sí y que son perpendiculares a esta altura, están formadas por puntos con idéntica composición en A (son, por tanto, líneas de isocomposición). Así pues, leyendo en la gráfica comprobamos que el punto P está atravesado por la isolínea de composición 20 % A.



Procediendo de igual forma para el vértice B (ahora se trazaría mentalmente el segmento $\overline{BE}$), se obtiene que la línea que pasa por el punto P es la correspondiente al 70 %.



Procediendo de igual forma con el vértice C, obtenemos una composición del 10 %,



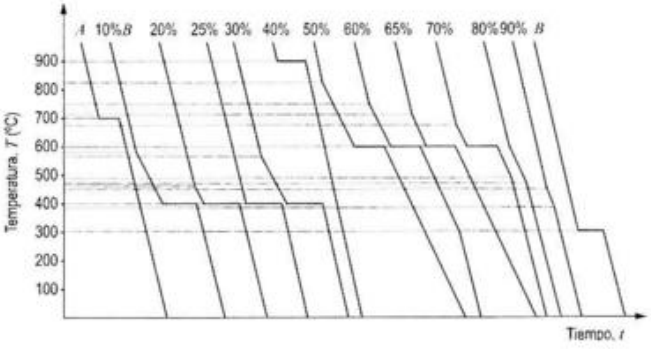
Se concluye, por tanto, que la composición del punto P será: (20 % A, 70 % B, 10 % C).

Capítulo 11

Ejercicio resuelto 11.1

Determine el diagrama de equilibrio de un sistema binario *A-B* en el que están presentes una transformación eutéctica y otra peritéctica, y para el que se conocen las siguientes curvas de enfriamiento, realizadas para distintas composiciones:

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

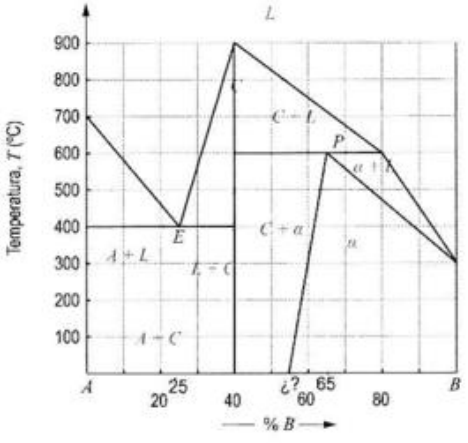


Las curvas de los extremos (etiquetadas con *A* y *B*) nos indican las temperaturas de fusión de los componentes del sistema: T_A = 700 °C y T_B = 300 °C. Hay también un detalle relevante: el sistema con 40 % *B* muestra una curva en todo similar a la de los componentes puros, lo que delata que ha de tratarse de un compuesto de fusión congruente.

Para composiciones menores del 40 % *B*, se distingue otra zona horizontal que delata la presencia de una transformación invariante a la temperatura de 400 °C. Una observación más minuciosa lleva a la conclusión de que la transformación es del tipo eutéctico: como se observa en la curva de enfriamiento del 25 % *B*, un tramo correspondiente a la evolución de la fase líquida desemboca en una transformación invariante (tramo horizontal); y la única transformación invariante estudiada en la que un líquido sufre transformación es la eutéctica.

Para composiciones mayores del 40 % *B*, también se observa la intervención de otra transformación invariante, que se desarrolla a la temperatura de 600 °C, que ha de ser la transformación peritéctica de la que habla el enunciado. (Quizá le ayude a convencerse el que en las curvas de enfriamiento del 90 % *B* o del 100 % *B*, la fase líquida persiste por debajo de la temperatura de la transformación invariante).

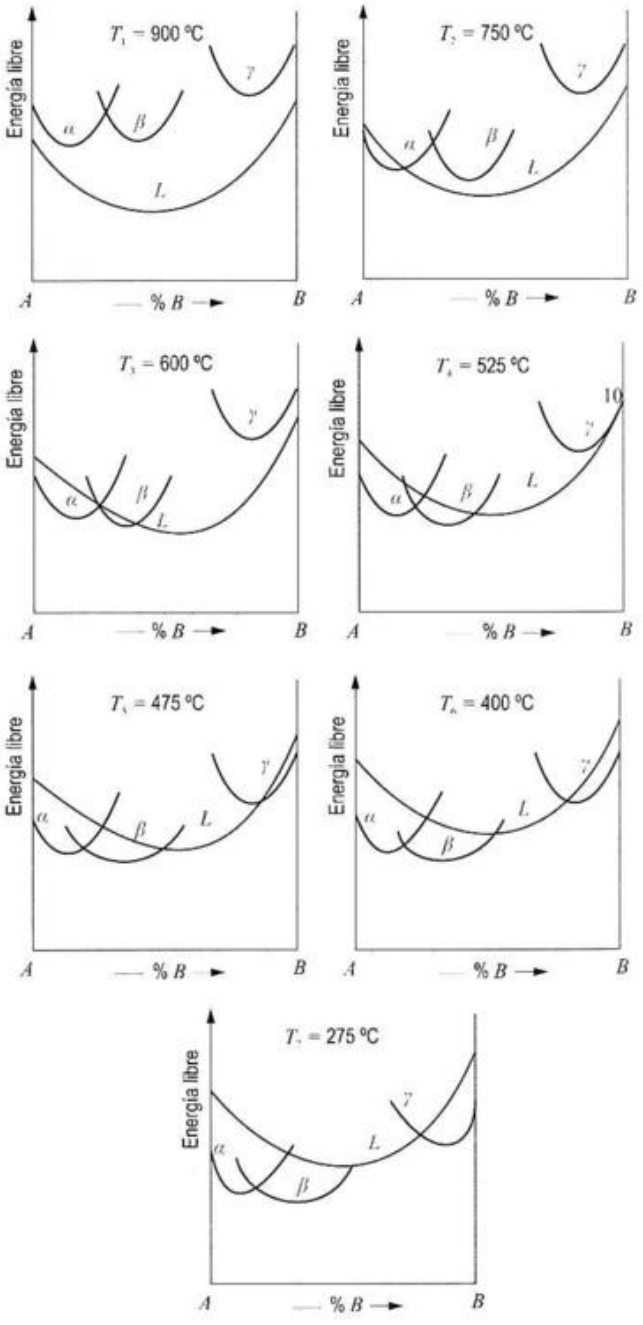
El gráfico siguiente muestra el aspecto que debería tener el diagrama de equilibrio del sistema analizado:



Con la información aportada por las curvas de enfriamiento se desconoce la solubilidad a temperatura ambiente de *A* en *B*, aunque puede deducirse que debe estar situada entre el 50 % y el 60 % *B*.

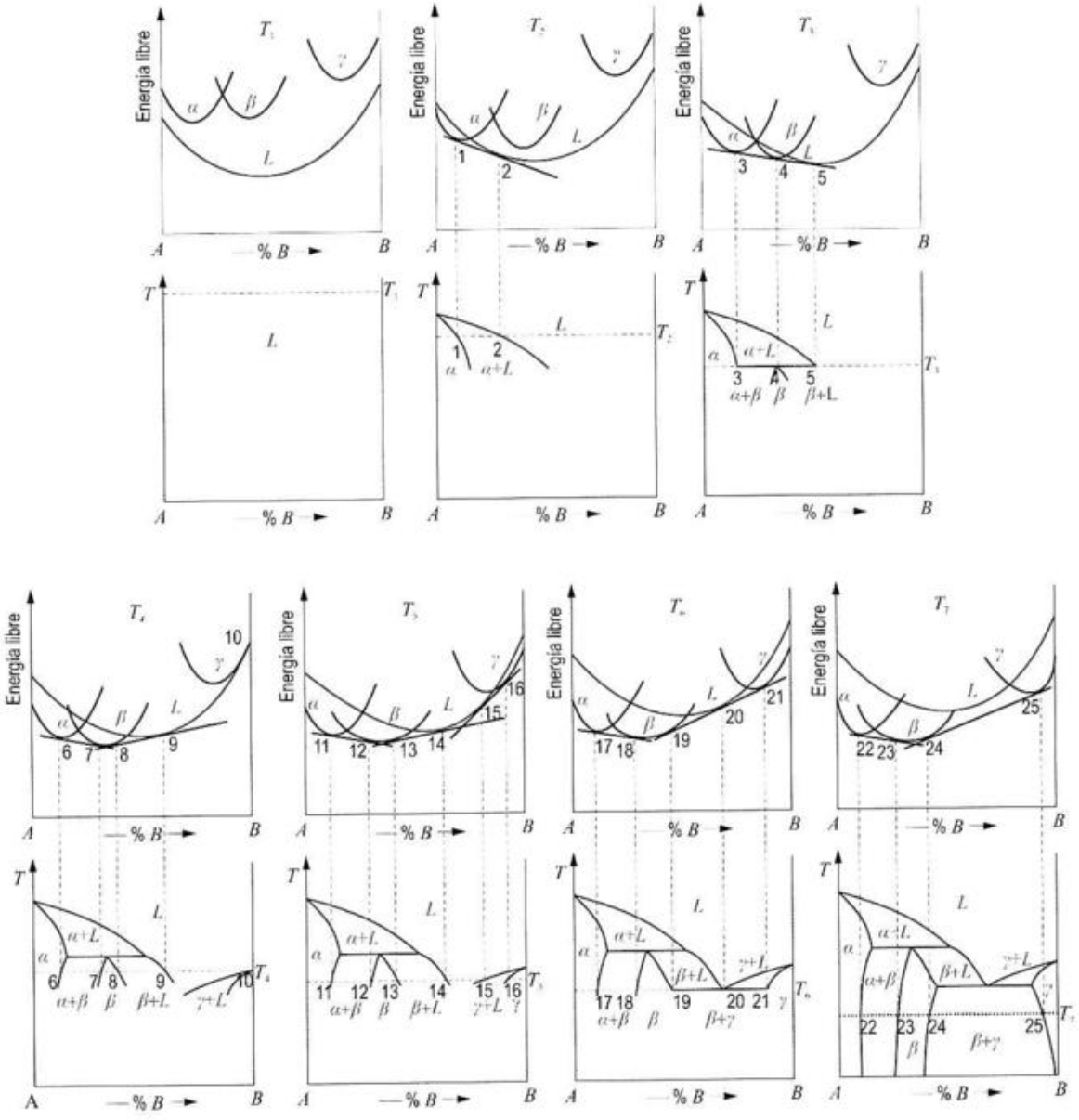
Ejercicio resuelto 11.2

Dadas las siguientes curvas de energía libre a distintas temperaturas en un sistema hipotético *A-B*, determine la forma que tendría el correspondiente diagrama de equilibrio.



© Ediciones Paraninfo

De acuerdo con el método de la tangente común, para cada temperatura se trazarán las posibles tangentes a las distintas curvas de energía libre, trasladando luego las composiciones obtenidas para las distintas fases al diagrama de equilibrio.



Ejercicio resuelto 11.3

Partiendo del modelo de solución ideal, demuestre que las fracciones molares del componente i en las fases f y f' que están en equilibrio a la temperatura T cumplen la siguiente expresión:

$$\frac{x_i^{f'}}{x_i^{f}} = \exp\left(-\frac{\Delta h_i - T\Delta s_i}{RT}\right)$$

donde Δh_i y Δs_i son las diferencias de entalpías y entropías para 1 mol de átomos de la especie i, en las condiciones de la fase f y de la fase f'. (La ecuación dada constituye el punto de partida para el trazado de diagramas elementales que se expuso en la Adenda del Capítulo 10). Suponga que tanto f como f' pueden considerarse soluciones ideales.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Según el modelo de solución ideal:

$$g_{(\text{solución})} = x_A g_A + x_B g_B + RT\left[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)\right]$$

Así pues, si la fase f puede considerarse una solución ideal, entonces la energía libre molar del componente i en la fase f, lo que designaremos como $g_{i(f)}$, vendrá dada por

$$g_{i(f)} \equiv \frac{\partial g_{(f)}}{\partial x_i} = g_i^f + RT\left[\ln(x_i) + 1\right]$$

donde con g_i^f queremos denotar que el componente i se encuentra adoptando el patrón cristalino propio de la fase f (que no tiene por qué coincidir con el de la fase f').

Y una expresión completamente análoga se tendrá para la fase f'. Como para que las dos fases puedan estar en equilibrio a la temperatura T se ha de cumplir que $g_{i(f)} = g_{i(f')}$, entonces, $g_{i(f)} - g_{i(f')} = 0$.

Operando,

$$\begin{aligned} 0 &= h_i^{f'} - h_i^f - T\left(s_i^{f'} - s_i^f\right) + RT\left[\ln\left(x_i^{f'}\right) + 1 - \ln\left(x_i^f\right) - 1\right] = \\ &= \Delta h_i - T\Delta s_i + RT\left[\ln\left(x_i^{f'}\right) - \ln\left(x_i^f\right)\right] = \\ &= \Delta h_i - T\Delta s_i + RT\ln\left(\frac{x_i^{f'}}{x_i^f}\right) \end{aligned}$$

de donde, finalmente,

$$\exp\left(-\frac{\Delta h_i - T\Delta s_i}{RT}\right) = \frac{x_i^{f'}}{x_i^f}$$

Ejercicio resuelto 11.4

Partiendo del modelo de solución regular, demuestre que la solubilidad del componente *B* (con fracción molar *x*) en una determinada solución en equilibrio a la temperatura *T* viene dada por:

$$\frac{x}{1-x} = \exp\left(\frac{\Omega(2x-1)}{RT}\right)$$

siendo Ω una constante con dimensiones de energía, que se ha denominado *parámetro de solución regular*. (Esta es la Expresión (3.5) que se adelantó en el Capítulo 3).

Según el modelo de solución regular, la energía libre de mezcla viene dada por:

$$\Delta g_M(x,T) = \Omega(1-x)x + RT\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\right]$$

Para que la solución esté en equilibrio a la temperatura T, es necesario que $dg_M/dx = 0$, de modo que

$$\begin{aligned} \frac{dg_M}{dx} &= \Omega(1-2x) + RT\left[-\ln(1-x) - \left(\frac{1-x}{1-x}\right) + \ln(x) + \frac{x}{x}\right] = \\ &= \Omega(1-2x) + RT\left[\ln(x) - \ln(1-x)\right] \end{aligned}$$

e igualando a cero se obtiene,

$$\frac{\Omega(2x-1)}{RT} = \ln\left(\frac{x}{1-x}\right)$$

De donde, tomando exponenciales, obtenemos finalmente:

$$\exp\left(\frac{\Omega(2x-1)}{RT}\right) = \frac{x}{1-x}$$

que es la expresión a la que queríamos llegar.

Ejercicio resuelto 11.5

Para la solución estable a mayor temperatura del sistema Al-Ca, se ha encontrado que los valores de entalpía y entropía molares excedentes vienen dados por:

$$\begin{aligned} \Delta h_E = x(1-x)\big[&-90\,010 - 62\,010(1-2x) + 4\,073(1-2x)^2 + \\ &+ 44\,070(1-2x)^3\big] \text{ J/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta s_E = x(1-x)\big[&-39.93 - 32.02(1-2x) + 14.47(1-2x)^2 + \\ &+ 21.04(1-2x)^3\big] \text{ J/(K·mol)} \end{aligned}$$

siendo *x* la fracción molar de Ca.

(a) A la temperatura de 1 000 K, represente la energía libre excedente como función de la composición. Compárela con la curva de la entalpía de mezcla de la solución regular en que podría ser aproximada la solución descrita.

(b) Compare los valores de la entropía configuracional y la excedente para la composición equimolar.

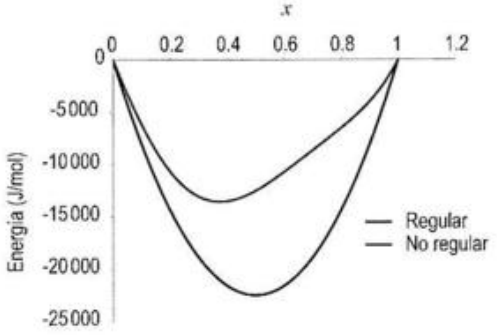
(a) La energía libre excedente se calculará como $\Delta g_E(x,T) = \Delta h_E(x) - T\Delta s_E(x)$, donde $T = 1\,000$ K y x toma valores entre 0 y 1.

La otra cuestión es cómo aproximar el comportamiento termodinámico de la solución que nos describe el enunciado, para que encaje en el modelo de solución regular. El problema es sencillo. Por un lado, dicho modelo supone que $\Delta s_E \approx 0$, por lo que solo debemos preocuparnos por el término entálpico, que, además, re-

© Ediciones Paraninfo

sulta ser mucho más simple; de acuerdo con el modelo de solución regular $\Delta h_M(x) \approx \Omega(1-x)x$. Comparando esta última expresión con la de $\Delta h_E(x)$ que nos facilita el enunciado, es fácil concluir que $\Omega = -90010$.

Con ayuda de Microsoft Excel® pueden representarse fácilmente las dependencias con la composición tanto de $\Delta h_E(x)$, como de $\Delta h_M(x)$. El resultado es el que se muestra en la figura siguiente:



Nótese cómo la curva del modelo regular es completamente simétrica, mientras que la del modelo no regular no lo es; un buen ejemplo de las desviaciones que escapan al modelo simplificado de solución regular.

(b) La entropía configuracional se expresa como:

$$\Delta s_M = -R\left[(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\right]$$

Sustituyendo el valor $x = 0.5$, obtenemos

$$\Delta s_M = -8.31\ \text{J/(K·mol)}\left[0.5\ln(0.5) + 0.5\ln(0.5)\right] = \\ = 5.76\ \text{J/(K·mol)}$$

Y para Δs_E, empleando la expresión del enunciado, se llega a que

$$\Delta s_E = 0.5(0.5)\left[-39.93 - 0 + 0 + 0\right] = -9.98\ \text{J/(K·mol)}$$

que es incluso mayor (en valor absoluto) que la contribución configuracional.

Capítulo 12

Ejercicio resuelto 12.1

Considere un acero al carbono del 0.35 % C.

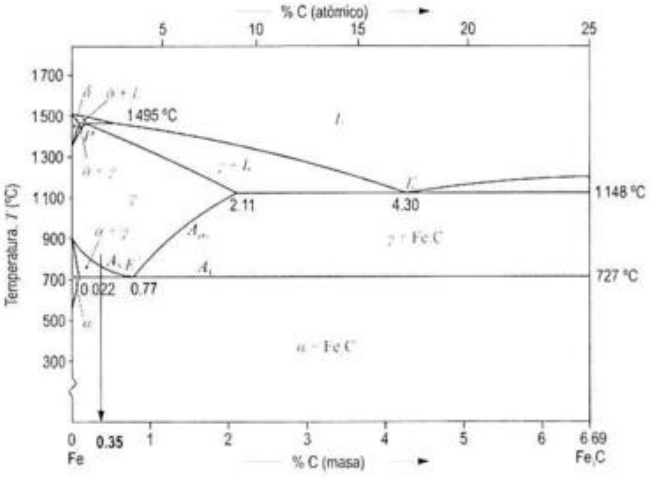
(a) Calcule la cantidad de austenita presente a 728 °C.

(b) Calcule la cantidad de perlita, a 726 °C, suponiendo que ha sido enfriado muy lentamente (recocido).

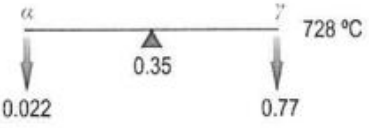
(c) Dibuje la microestructura, a 726 °C, de este acero recocido, señalando sus microconstituyentes estructurales.

(d) Determine, de nuevo a 726 °C, el porcentaje de ferrita que se encuentra formando parte de la perlita.

(a) En la siguiente figura se ha representado el diagrama de equilibrio de la aleación indicada en el enunciado



Aplicando la regla de la palanca a 728 °C:



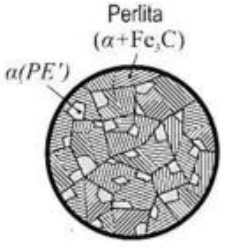
$$F_\gamma = \frac{0.35 - 0.022}{0.77 - 0.022} \cdot 100 = 43.85\ \%$$

$$F_\alpha = 100 - F_\gamma = 56.15\ \%$$

(b) El porcentaje de perlita a 726 °C es muy aproximadamente igual al porcentaje de austenita a 728 °C, puesto que surge de esta a partir de la transformación eutectoide. Por consiguiente,

$$F_{Perlita} = 43.85\ \%$$

(c) A 726 °C, el acero tendrá una microestructura constituida por un 43.85 % de perlita y un 56.15 % de ferrita preeutectoide, $\alpha(PE')$.



© Ediciones Paraninfo

(d) Aplicando la regla de la palanca a 726 °C podremos calcular el porcentaje total de ferrita ($F_{\alpha TOT}$) en el acero.

$$F_{\alpha(TOT)} = \frac{6.67 - 0.35}{6.67 - 0.022} \cdot 100 = 95.06\ \%$$

Así pues, el porcentaje de ferrita que se encuentra en forma de perlita, $F_{\alpha PERL}$, vendrá dada por:

$$F_{\alpha(PERL)} = F_{\alpha(TOT)} - F_{\alpha(PE')} = 95.06 - 56.15 = 38.91\ \%$$

Ejercicio resuelto 12.2

A partir de imágenes de microscopía, y utilizando programas informáticos, pueden cuantificarse las fases o microconstituyentes presentes en un material. Esta técnica se denomina *metalografía cuantitativa mediante análisis de imagen*. Se ha estudiado mediante análisis de imagen una muestra de acero del 0.35 % C enfriada al aire (normalizado), y se ha obtenido que la ferrita preeutectoide ocupa un 55.2 % del área de la imagen. A partir de este dato, calcule la composición media que tendrá dicho microconstituyente a 727 °C.
Datos: Puede demostrarse que la relación de áreas es igual a la relación de volúmenes. Suponga que las densidades de la ferrita y de la perlita son iguales.

La microestructura del material estará constituida por ferrita preeutectoide y perlita. Según el enunciado, la relación de áreas de estos microconstituyentes puede escribirse como:

$$\phi = \frac{\%Volumen_\alpha}{\%Volumen_P} = \frac{\%Área_\alpha}{\%Área_P} = \frac{55.2}{44.8} = 1.232$$

Introduciendo la densidad, y considerando que $\delta_\alpha = \delta_P$

$$\phi = \frac{Volumen_\alpha}{Volumen_P} = \frac{m_\alpha/\delta_\alpha}{m_P/\delta_P} = \frac{m_\alpha}{m_P} \Rightarrow m_P = \frac{m_\alpha}{\phi}$$

Con esto, puede calcularse la fracción en masa de ferrita preeutectoide, $f_{\alpha(PE')}$, como sigue:

$$f_{\alpha(PE')} = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_P} = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\alpha/\phi} = \frac{1}{1 + 1/\phi} = 0.552$$

Nótese que el porcentaje en masa, 55.2 %, coincide con el porcentaje de areolar o volumétrico, debido a que las densidades se han supuesto idénticas.

Si el enfriamiento de la muestra se hubiera llevado a cabo en condiciones ideales de equilibrio, la proporción en masa del microconstituyente preutectoide habría sido de

$$f_{\alpha(PE')} = \frac{0.77 - 0.35}{0.77 - 0.022} = 0.561 = 56.1\ \%$$

Este dato es consistente con el hecho de que la muestra fue enfriada mediante normalizado. Como este tipo de enfriamiento no es estrictamente de equilibrio, el porcentaje de preeutectoide que presenta la muestra resulta ser algo menor (del 55.2 %).

Para la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ que nos ocupa, la expresión que permite calcular la composición media de la ferrita preeutectoide viene dada por la Expresión (10.6), que vimos en el Capítulo 10, según la cual:

$$\bar{c}_{\alpha PE'} = \left[c - c_\gamma\left(1 - f_{\alpha(PE')}\right)\right] / f_{\alpha(PE')}$$

Como a 727 °C, la composición de la fase γ es igual a 0.77, sustituyendo valores se obtiene:

$$\bar{c}_{\alpha PE'} = \left[0.35\ \% - 0.77\ \% \cdot (1 - 0.552)\right] / 0.552 =$$

$$= 9.1 \cdot 10^{-3}\ \% = 0.009\ \%$$

un valor inferior al de equilibrio, igual a 0.022 %, lo que indica que, como era esperable, que la línea solvus α-γ se ha retraído hacia la izquierda.

Ejercicio resuelto 12.3

Se ha preparado una aleación férrea mediante fusión de 10 kg de Fe_3C y 50.7 kg de Fe.

(a) Sitúe en el diagrama de fases Fe-Fe_3C la aleación descrita, a la temperatura de 1 000 °C. Realice el análisis de fases de dicha aleación (fases presentes, composición y porcentaje de cada una de las fases) a la temperatura de 1 000 °C.

(b) Dibuje la curva de enfriamiento T-t, en régimen de equilibrio, de esa aleación, partiendo desde el estado líquido hasta la temperatura ambiente. Indique, esquemáticamente, las transformaciones que tienen lugar y la microestructura observable en cada tramo. Señale qué diferencias cabría esperar en la microestructura a 1 000 °C si el enfriamiento no se llevase a cabo en condiciones de equilibrio.

© Ediciones Paraninfo

(c) Suponiendo que el enfriamiento se ha realizado en régimen de equilibrio, analice las fases y calcule los porcentajes de los microconstituyentes a temperatura ambiente. Establezca qué porcentaje de la perlita se encuentra en forma de cementita.

Datos: M(Fe) = 55.85 g/mol y M(C) = 12.01 g/mol.

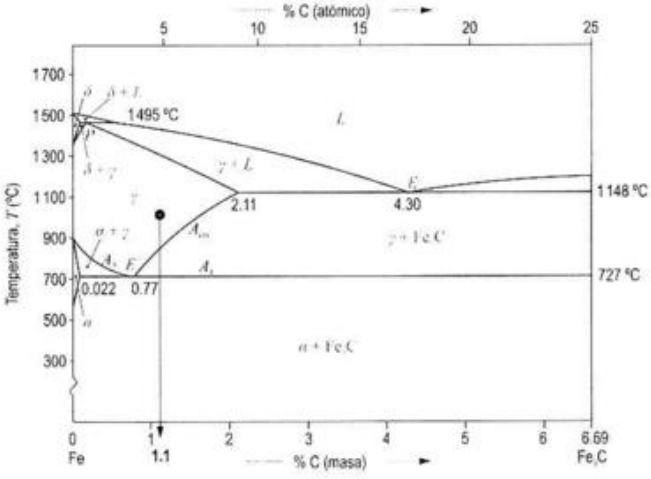
(a) Se tienen 10 kg de Fe_3C y 50.7 kg de Fe, y como $M(Fe_3C) = 55.85 \cdot 3 + 12.01 = 179.56$ g/mol, entonces la masa de carbono contenida será de

$$m_C = 10^4\ \text{g} \cdot \frac{1\ \text{mol}\ Fe_3C}{179.56\ \text{g}} \cdot \frac{1\ \text{mol C}}{1\ \text{mol}\ Fe_3C} \cdot \frac{12.01\ \text{g}}{1\ \text{mol C}} = 668.86\ \text{g}$$

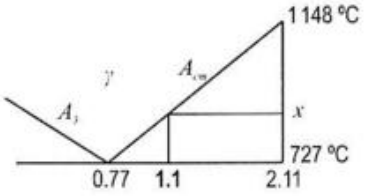
Por tanto, el porcentaje de C será:

$$F_C = \frac{668.86\ g}{(10^4 + 50.7 \cdot 10^3)\ g} \cdot 100 = 1.10\ \%\ C$$

que será la composición de la aleación (el círculo azul marca su ubicación en el diagrama a la temperatura 1 000 °C).



En el diagrama trazado, puede plantearse la duda de si a 1 000 °C la aleación se encuentra en la región austenítica, γ, o en la región bifásica $\gamma + Fe_3C$. Un sencillo cálculo, suponiendo tramos rectos, permite cerciorarse de que la aleación se sitúa en la zona monofásica, γ.

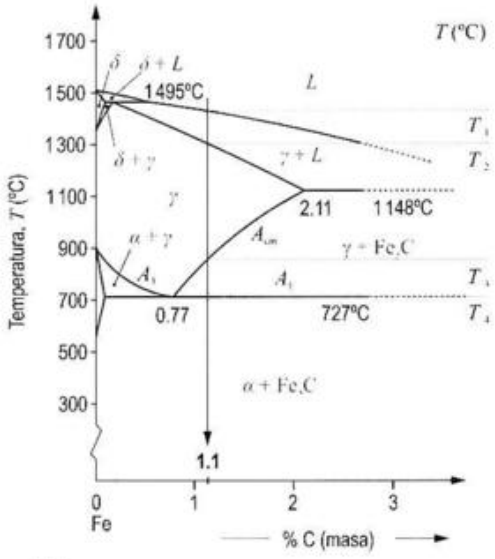


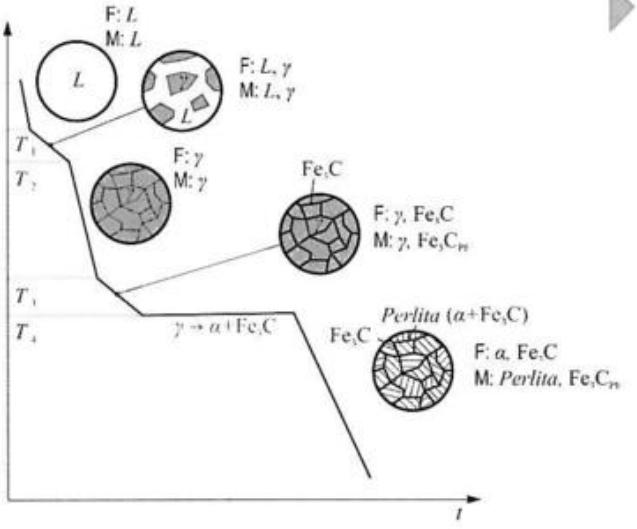
$$\frac{1\,148 - 727}{2.11 - 0.77} = \frac{x}{1.10 - 0.77} \Rightarrow x = 103.7\ °C$$

$$\Rightarrow 727\ °C + 103.7\ °C = 830.7\ °C < 1\,000\ °C$$

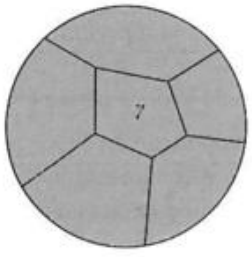
Por tanto, la aleación se encuentra por encima de la línea A_{cm} del diagrama. La única fase presente es γ (austenita), por tanto, se tiene 100 % de austenita con composición del 1.10 %C.

(b)



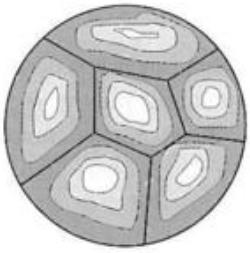


A 1 000 °C, si el enfriamiento se realizase en condiciones de equilibrio



© Ediciones Paraninfo

Si el enfriamiento se realizase en régimen de no equilibrio, aparecerá microsegregación intragranular (*coring*) en la fase γ.



(c) A temperatura ambiente, las fases presentes son Fe_3C (con el 6.69 % C) y α (con el 0.022 % C). Aplicando la regla de la palanca:

$$F_{Fe_3C} = \frac{1.10-0}{6.69-0}\cdot 100 = 16.44\ \%$$

$$F_{\alpha} = 100 - 16.44 = 83.56\ \%$$

Los microconstituyentes a esta temperatura son cementita preeutectoide, $Fe_3C(PE')$, y perlita, $\alpha + Fe_3C$. El porcentaje de perlita será aproximadamente igual al porcentaje de austenita justo antes de la transformación eutectoide, de modo que:

$$F_{\gamma} = \left(\frac{6.69-1.10}{6.69-0.77}\right)\cdot 100 = 94.43\ \% \Rightarrow F_{perlita} \approx 94.43\ \%$$

$$F_{Fe_3C(PE')} = 100 - 94.43 = 5.57\ \%$$

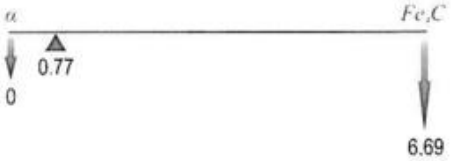
Finalmente, ¿qué porcentaje de la perlita es de cementita?

1º Método: En 100 g de aleación habrán 16.44 g – 5.57 g = 10.87 g de Fe_3C que forman parte de la perlita, por lo tanto,

$$F_{Fe_3C\ en\ perlita} = \frac{10.87\ \text{g}\ Fe_3C}{94.44\ \text{g}\ perlita}\cdot 100 = 11.51\ \%$$

Por lo que el 11.51 % de la perlita es cementita.

2º Método: La proporción de Fe_3C que hay en la perlita puede calcularse directamente aplicando la regla de la palanca para la composición eutectoide (0.77 % C).



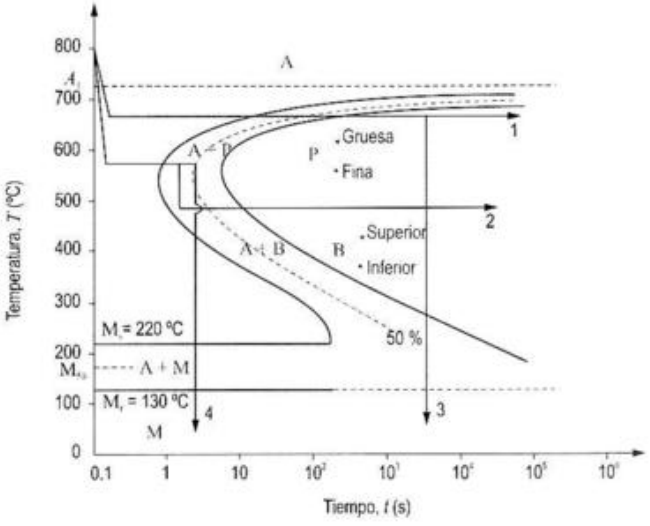
$$F_{Fe_3C\ en\ perlita} = \frac{0.77-0}{6.69-0}\cdot 100 = 11.51\ \%$$

Ejercicio resuelto 12.4

En la siguiente figura, se representa el diagrama TTT de un acero no aleado del 0.8 % C, junto con varios tratamientos térmicos.

(a) Indique los microconstituyentes que se obtendrían con cada uno de los tratamientos térmicos propuestos.

(b) Dibuje el tratamiento necesario para obtener una microestructura compuesta por 50 % P_{fina} + 25 % $B_{inferior}$ + 15 % M + 10 % A_{ret}.



(a)

Tratamiento 1

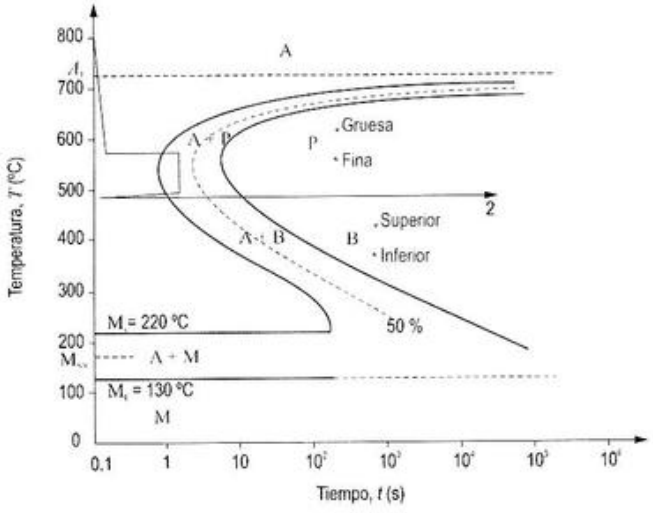
100 % de P_{gruesa}

Tratamiento 2

25 % P_{fina} + 75 % $B_{superior}$

Ha de tenerse en cuenta en este caso, que durante el tramo de enfriamiento brusco entre los aproximadamente 580 °C y 480 °C, la austenita permanece sin transformarse ni en perlita ni en bainita. Esto sucede pese a que en el diagrama se atraviesan las líneas correspondientes a las transformaciones de dichos constituyentes (recuerde que estos diagramas son isotermos). En definitiva, es como si el último tramo isotermo comenzase para $t = 0$, tal y como se ilustra en la siguiente figura.

© Ediciones Paraninfo



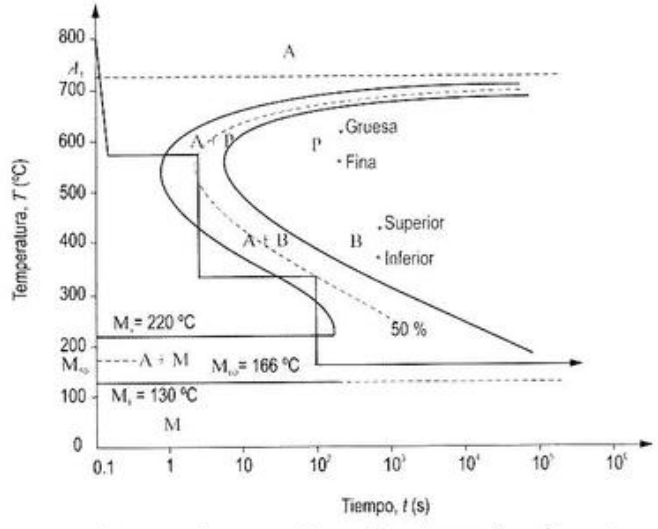
Tratamiento 3

Al igual que el tratamiento 1, se obtendrá un 100 % P gruesa. Durante el tramo isotermo a 680 °C, toda la A se transforma en P, de modo que en el posterior enfriamiento brusco hasta temperatura ambiente no queda nada de A que pueda transformarse en M.

Tratamiento 4

$$50\,\%\ P_{fina} + 50\,\%\ M.$$

(b) El tratamiento isotermo para obtener la microestructura solicitada sería el indicado en la figura:



Como se observa, es imposible alcanzar la microestructura pedida en el enunciado a temperatura ambiente. Para que quede un 10 % de austenita retenida, el acero debe mantenerse permanentemente a unos 166 °C, ya que si se enfriase hasta temperatura ambiente, la microestructura estaría compuesta por un 50 % P_{fina} + 25 % $B_{inferior}$ + 25 % M.

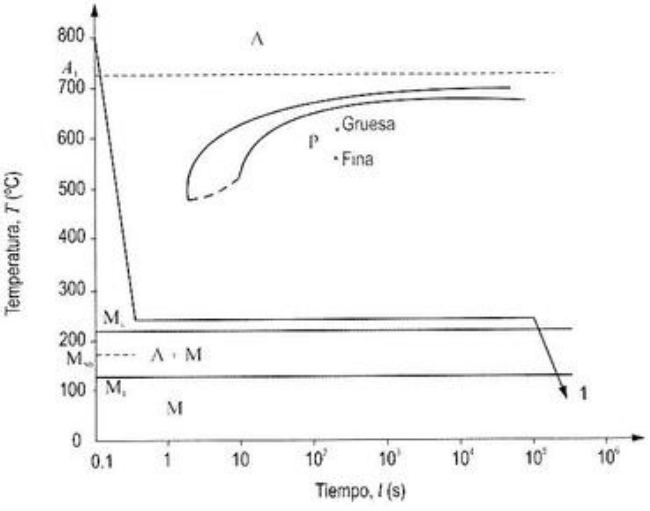
Ejercicio resuelto 12.5

Dado el diagrama TC de un acero no aleado del 0.8 % C,

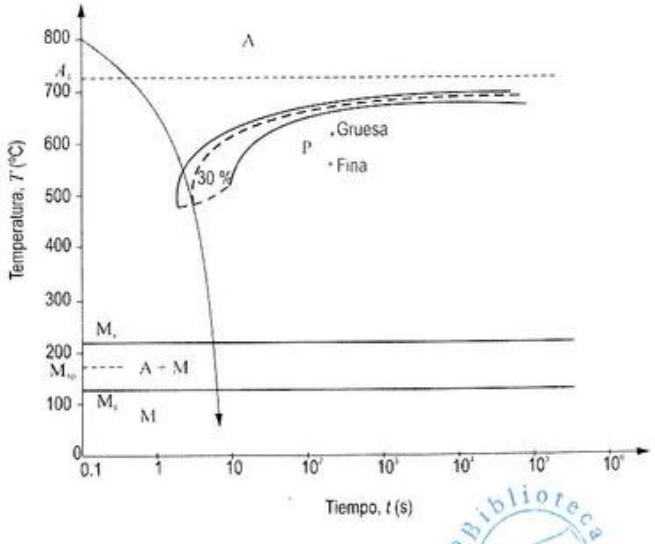
(a) Dibuje un tratamiento continuo que permita obtener un acero con el 30 % P + 70 % M.

(b) Indique los microconstituyentes que se obtendrían tras realizar el tratamiento designado por 1 en la figura.

(c) Explique qué sucedería si, tras el tratamiento del apartado anterior, se calentase el acero hasta los 600 °C y se mantuviese esta temperatura durante 15 h.



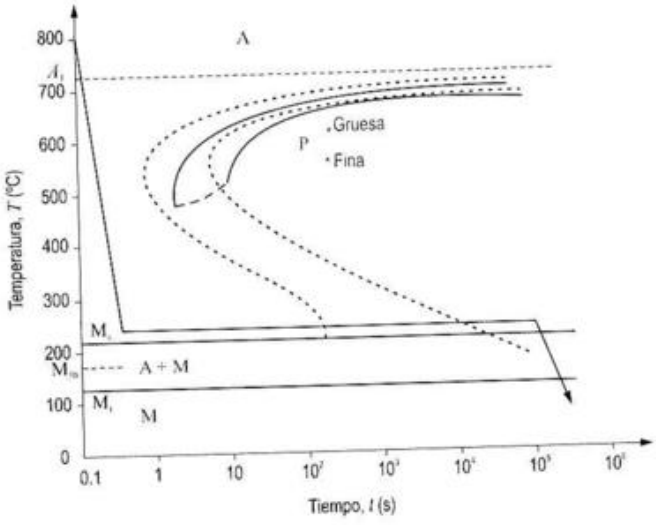
(a) La curva de enfriamiento deberá ser tangente a la línea que indica que se ha formado el 30 % de perlita. Desde este punto de tangencia, y hasta alcanzar la temperatura M_s, no sucederá nada, quedando un 70 % del material sin transformar, en forma de austenita inestable. Entre M_s y M_f, la austenita se transformará completamente en martensita.



Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

© Ediciones Paraninfo

(b) Durante el descenso brusco de temperatura hasta los, aproximadamente, 250 °C no sucede nada. A primera vista, cabe pensar que durante el tramo de temperatura constante tampoco ocurrirá nada, para posteriormente formarse un 100 % de martensita durante el descenso de temperatura final. Este razonamiento es completamente erróneo, ya que es incorrecto usar el diagrama TC para evaluar el tratamiento isotermo propuesto. Si empleamos el diagrama TTT de este acero (vea la figura siguiente), vemos que durante el tramo isotermo se atraviesa la línea de finalización de la transformación bainítica, de modo que aunque en el enfriamiento posterior se atraviese la transformación martensítica, no quedará nada de austenita para transformar. Así pues, el resultado será un acero 100 % bainítico.



(c) Al mantener la aleación a 600 °C, la bainita se transformará en perlita. Además, el mantenimiento tan prolongado de esta temperatura hará que la perlita se esferoidice, obteniéndose un acero globulizado.

Ejercicio resuelto 12.6

Se desea fabricar ladrillos cerámicos refractarios mezclando mullita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolinita ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) y sílice. Para ello, esta mezcla es calentada hasta 1 600 °C para su cocción.

(a) Indique, cuantitativamente, cómo sería la microestructura del material obtenido, considerando el caso en que se mezclen:

- **60 kg de mullita, 15 kg de caolinita y 10 kg de sílice.**
- **15 kg de mullita, 15 kg de caolinita y 60 kg de sílice.**

(b) Explique si cabría esperar algún tipo de problema durante la fabricación de estos ladrillos.

Datos: M(Al) = 26.98 g/mol, M(Si) = 28.09 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y M(H) = 1.01 g/mol.

(a1) Calculemos la composición del ladrillo, esto es, el porcentaje de Al_2O_3 y de SiO_2. Los distintos ingredientes contribuyen a la composición del siguiente modo:

Sílice:

$$\text{Masa } SiO_2 = 10 \text{ kg } SiO_2$$

Mullita:

$$\text{Masa } Al_2O_3 = 60 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol } \textit{mullita}}{426.06 \text{ g}} \cdot \frac{3 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol } \textit{mullita}} \cdot \frac{101.96 \text{ g}}{1 \text{ mol } Al_2O_3} = 43.06 \text{ kg } Al_2O_3$$

$$\text{Masa } SiO_2 = 60 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol } \textit{mullita}}{426.06 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol } SiO_2}{1 \text{ mol } \textit{mullita}} \cdot \frac{60.09 \text{ g}}{1 \text{ mol } SiO_2} = 16.92 \text{ kg } SiO_2$$

Caolinita:

$$\text{Masa } Al_2O_3 = 15 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol } \textit{caolinita}}{258.18 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{1 \text{ mol } \textit{caolinita}} \cdot \frac{101.96 \text{ g}}{1 \text{ mol } Al_2O_3} = 5.92 \text{ kg } Al_2O_3$$

$$\text{Masa } SiO_2 = 15 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol } \textit{caolinita}}{258.18 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol } SiO_2}{1 \text{ mol } \textit{caolinita}} \cdot \frac{60.09 \text{ g}}{1 \text{ mol } SiO_2} = 6.98 \text{ kg } SiO_2$$

$$\text{Masa } H_2O = 15 \text{ kg} \cdot \frac{1 \text{ mol } \textit{caolinita}}{258.18 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } \textit{caolinita}} \cdot \frac{18.02 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2O} = 2.09 \text{ kg } H_2O$$

Ha de tenerse en cuenta que la caolinita, a 1 600 °C, perderá el agua que contiene, según la reacción:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow (Al_2O_3) \cdot 2(SiO_2) + 2H_2O \uparrow$$

La masa total de la cerámica será, pues:

$$M_{TOTAL} = 10 + 60 + 15 - 2.09 = 82.91 \text{ kg}$$

Por tanto, la composición de la cerámica es:

$$F_{Al_2O_3} = \frac{43.06 + 5.92}{82.91} \cdot 100 = 59.08\ \%$$

$$F_{SiO_2} = 100 - 59.08 = 40.92\ \%$$

Haciendo uso del diagrama SiO_2-Al_2O_3 de la Fig 12.50, comprobamos que, a temperatura ambiente, la microestructura estaría formada por sílice (cristobalita) y mullita. Aplicando la regla de la palanca podremos calcular la proporción en masa de cada microconstituyente:

$$F_{mullita} = \frac{59.08 - 0}{72 - 0} \cdot 100 = 82.05\ \%$$

$$F_{SiO_2} = 100\ \% - 82.05\ \% = 17.95\ \%$$

(a2) Operando de forma análoga a como se procedió en el apartado anterior, las contribuciones de los distintos ingredientes a la composición total se calculan como:

Sílice:

$$\text{Masa } SiO_2 = 60 \text{ kg } SiO_2$$

Mullita:

$$10 \text{ kg } \textit{mullita} \Rightarrow 7.18 \text{ kg } Al_2O_3$$

$$10 \text{ kg } \textit{mullita} \Rightarrow 2.82 \text{ kg } SiO_2$$

Caolinita:

$$15 \text{ kg } \textit{caolinita} \Rightarrow 5.92 \text{ kg } Al_2O_3$$

$$15 \text{ kg } \textit{caolinita} \Rightarrow 6.98 \text{ kg } SiO_2$$

$$15 \text{ kg } \textit{caolinita} \Rightarrow 2.09 \text{ kg } H_2O$$

La masa total de la cerámica será ahora de:

$$M_{TOTAL} = 60 + 15 + 10 - 2.09 = 82.91 \text{ kg}$$

Y, por lo tanto, la composición de la cerámica será de:

$$F_{Al_2O_3} = \frac{7.18 + 5.92}{82.91} \cdot 100 = 15.80\ \%$$

$$F_{SiO_2} = 100\ \% - 15.80\ \% = 84.20\ \%$$

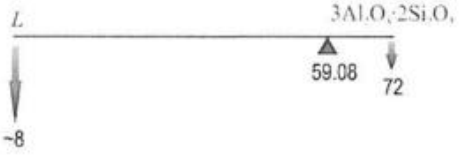
Nuevamente, a temperatura ambiente,las fases presentes serán sílice (cristobalita) y mullita. Aplicando la regla de la palanca:

$$F_{mullita} = \frac{15.80 - 0}{72 - 0} \cdot 100 = 21.91\ \%$$

$$F_{SiO_2} = 78.06\ \%$$

(b) Para ambas composiciones indicadas en el apartado (*a*), durante el calentamiento a 1 600 °C aparecerá fase líquida, puesto que se supera la temperatura del eutéctico. Aplicando la regla de la palanca a 1 600 °C, podemos estimar la proporción de líquido:

Composición a1)



$$F_{mullita} = \frac{59.08 - 8}{72 - 8} \cdot 100 = 79.81\ \%$$

$$F_L = 20.19\ \%$$

Composición a2)

$$F_{mullita} = \frac{15.80 - 8}{72 - 8} \cdot 100 = 12.19\ \%$$

$$F_L = 87.81\ \%$$

A raíz de los cálculos, parece poco conveniente fabricar los ladrillos con el método y la composición (a2) indicada en el enunciado, ya que la fase sólida no será capaz de contener el 87.81 % de fase líquida que se forma a 1 600 °C, perdiéndose la geometría de las piezas.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Capítulo 13

Ejercicio resuelto 13.1

Demuestre que, bajo esfuerzos uniaxiales elásticos no muy elevados, el coeficiente de Poisson para un material incompresible es igual a 0.5.

Supongamos un bloque de dicho material en forma cúbica de lado L. Si el material es completamente incompresible, entonces el volumen inicial, V_0, será completamente idéntico al final, V_f. Así, tendremos que:

$$V_0 = V_f$$

$$L^3 = \left(L + \Delta L_{long}\right)\left(L + \Delta L_{trans}\right)^2$$

$$1 = \left(1 + \Delta L_{long}/L\right)\left(1 + \Delta L_{trans}/L\right)^2$$

$$1 = \left(1 + e_{long}\right)\left(1 + e_{trans}\right)^2$$

$$1 = 1 + 2e_{trans} + e_{trans}^2 + e_{long} + 2e_{long}\cdot e_{trans} + e_{long}\cdot e_{trans}^2$$

Y despreciando los términos de orden 2 y superiores (lo que es admisible si las deformaciones son pequeñas), nos quedará

$$1 \approx 1 + 2e_{trans} + e_{long}$$

y de aquí

$$\upsilon = -e_{trans}/e_{long} \approx \tfrac{1}{2}$$

Ejercicio resuelto 13.2

(a) Determine qué presión hidrostática habría que ejercer sobre una muestra de hierro para que su estructura cambie de CCI a CCC?

(b) Repita el cálculo, pero suponiendo que la presión es uniaxial.

Datos (Fe): E = 207 GPa, υ = 0.29, a_{CCI} = 2.86 Å y a_{CCC} = 3.65 Å.

(a) Puesto que la celdilla CCI contiene 2 átomos y la celdilla CCC contiene 4, para poder comparar las variaciones de volumen, deberemos considerar un volumen final equivalente a 2 celdillas CCI (de esta forma nos aseguramos que están contenidos 4 átomos). Así pues,

$$V = V_{CCC} = \left(a_{CCC}\right)^3 = 48.627 \text{ Å}^3$$

$$V_0 = 2\cdot V_{CCI} = 2\cdot\left(a_{CCI}\right)^3 = 46.787 \text{ Å}^3$$

donde V_0 es el volumen inicial y V el volumen final. Así pues, en la transformación de CCI a CCC se producirá un cambio relativo de volumen que podemos estimar en

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{46.787 - 48.627}{48.627} = -0.037$$

Esta variación relativa de volumen requiere una presión hidrostática (omnidireccional) dada por la Expresión (13.8),

$$P = -K\left(\Delta V/V_0\right)$$

donde K puede calcularse según la Expresión (13.10):

$$K = \frac{E}{3(1-2\upsilon)} = \frac{(207 \text{ GPa})}{3(1-2\cdot 0.28)} = 157 \text{ GPa}$$

Por lo que la presión hidrostática requerida habrá de ser

$$P = -(157 \text{ GPa})\cdot(-0.037) = 5.81 \text{ GPa}$$

(b) Si la carga fuera uniaxial,

$$e = \left(\Delta L/L_0\right) \approx \tfrac{1}{3}\left(\Delta V/V_0\right) = -0.037/3$$

y por consiguiente,

$$\sigma = -(207 \text{ GPa})\cdot(-0.037/3) = 2.55 \text{ GPa}$$

Ejercicio resuelto 13.3

Sabiendo que la energía potencial entre dos átomos cualesquiera de un sólido, separados una distancia r, viene dada por la expresión:

$$E_p = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

(a) Calcule una expresión teórica para el módulo de Young a partir de su definición, dada en la Expresión (13.18).

(b) Indique cuál será la expresión en el caso de un sólido iónico.

(a) Según la Expresión (13.18), el módulo elástico viene dado por:

$$E = -\frac{1}{r_0}\left[\frac{d^2E_p}{dr^2}\right]_{r_0} \qquad (1)$$

© Ediciones Paraninfo

siendo E_p la energía potencial entre dos átomos considerados, separados una distancia próxima al valor de equilibrio r_0.

Derivando la expresión de E_p respecto de r, se obtiene

$$\left[\frac{dE_p}{dr}\right] = \frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}}$$

y volviendo a derivar

$$\left[\frac{d^2E_p}{dr^2}\right] = \frac{-m(m+1)a}{r^{m+2}} + \frac{n(n+1)b}{r^{n+2}} \qquad (2)$$

Dado que la primera derivada es igual a 0 para $r = r_0$, se deduce que las constantes a y b están relacionadas según

$$b = \left[\frac{ma}{n}\right] r_0^{n-m} \qquad (3)$$

Haciendo $r = r_0$ en la Expresión (2) e introduciéndola, junto con la Expresión (3), en la Expresión (1), se llega finalmente a que:

$$E = \frac{m(m-n)a}{r_0^{m+3}}$$

(b) En los sólidos iónicos puros, $m = 1$ y, por lo tanto,

$$E \approx \frac{1}{r_0^{1+3}} = r_0^{-4}$$

dependencia que ha sido confirmada experimentalmente.

Ejercicio resuelto 13.4

Calcule la densidad de una mezcla bifásica ($\alpha + \beta$) conocidas las fracciones volumétricas de las dos fases, ϕ_α y ϕ_β, y sus respectivas densidades, δ_α y δ_β.

Si V es el volumen total del sistema y V_α y V_β los respectivos volúmenes ocupados por ambas fases, entonces la masa de cada fase se puede calcular como

$$m_\alpha = \delta_\alpha \cdot V_\alpha = \delta_\alpha \cdot \phi_\alpha \cdot V$$
$$m_\beta = \delta_\beta \cdot V_\beta = \delta_\beta \cdot \phi_\beta \cdot V$$

Como, por definición, $\delta = (m_\alpha + m_\beta)/V$, resulta que

$$\delta = \phi_\alpha \delta_\alpha + \phi_\beta \delta_\beta$$

que es la expresión buscada.

Capítulo 14

Ejercicio resuelto 14.1

Exprese matemáticamente el esfuerzo real como función de la deformación también real de un material cuyo comportamiento plástico uniforme se describe correctamente por medio de la ecuación de Hollomon, y el no uniforme puede considerarse perfectamente lineal.

Nuestra función ha de tener 3 ramas, necesariamente: la primera correspondiente a la zona elástica, la segunda a la zona plástica uniforme y la tercera, a la zona plástica no uniforme. A saber,

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} E \cdot \varepsilon & si\ \ 0 \le \varepsilon \le \varepsilon_{LE} \\ k \cdot \varepsilon^n & si\ \ \varepsilon_{LE} < \varepsilon \le \varepsilon_M \\ k' + k'' \cdot \varepsilon & si\ \ \varepsilon_M < \varepsilon \le \varepsilon_F \end{cases}$$

Para que la función sea continua, los valores de k, k' y k'' no pueden ser cualesquiera. En particular, k debe cumplir que:

$$E \cdot \varepsilon_{LE} = k \cdot \varepsilon_{LE}^n$$

por lo que

$$k = E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n}$$

Por otro lado, las constantes k' y k'' deben ser tales que las ramas segunda y tercera, así como sus derivadas, sean continuas en el punto de deformación ε_M. La continuidad de las ramas requiere que

$$k \cdot \varepsilon_M^n = k' + k'' \cdot \varepsilon_M$$

Además, la continuidad de las derivadas exige que

$$k \cdot n \cdot \varepsilon_M^{n-1} = k''$$

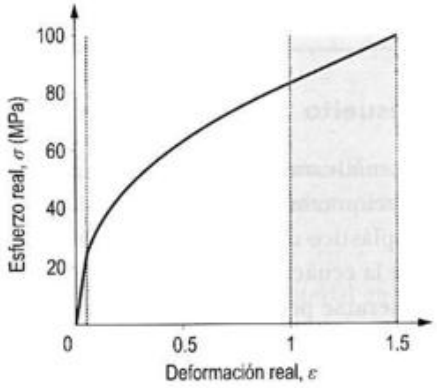
y de aquí que

$$k' = k \cdot (1-n) \cdot \varepsilon_M^n$$

Con todo,

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} E \cdot \varepsilon & si\ \ 0 \le \varepsilon \le \varepsilon_{LE} \\ E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n} \cdot \varepsilon^n & si\ \ \varepsilon_{LE} < \varepsilon \le \varepsilon_M \\ E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n} \cdot \left[(1-n) \cdot \varepsilon_M^n + n \cdot \varepsilon_M^{n-1} \cdot \varepsilon\right] & si\ \ \varepsilon_M < \varepsilon \le \varepsilon_F \end{cases}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo



Ejemplo para el que se han tomado, arbitrariamente, los siguientes valores $E = 500$ MPa, $n = 0{,}4$, $\varepsilon_{LE} = 0.05$, $\varepsilon_M = 1$ y $\varepsilon_F = 1.5$. Las líneas verticales demarcan la zona elástica, la plástica uniforme y la plástica no uniforme.

Solo cabe mencionar un pequeño inconveniente del planteamiento anterior: en el punto ε_{LE} la función es continua, pero no derivable, es decir, la transición de la zona elástica a la plástica se produce bruscamente. Es posible conseguir una transición suave con un planteamiento algo más sofisticado, haciendo uso de la función de transición:

$$\Phi = \left(1 + \exp\left(-a\left(\varepsilon - b\right)\right)\right)^{-1}$$

que adopta la forma de un escalón gradual, y en donde el parámetro a controla la brusquedad del escalón (mayor cuanto más alto) y b controla la abscisa en la que se sitúa el centro de la región de transición. Con ayuda de esta función, la curva de esfuerzo-deformación puede representarse como:

$$\sigma(\varepsilon) = \left(1 - \Phi\right) \cdot E \cdot \varepsilon + \Phi \cdot g(\varepsilon)$$

siendo

$$\Phi = \left(1 + \exp\left(-10\left(\varepsilon - \varepsilon_{LE}\right)\right)\right)^{-1}$$

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n} \cdot \varepsilon^n & si \;\; 0 < \varepsilon \le \varepsilon_M \\ E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n} \cdot \left[(1-n) \cdot \varepsilon_M^n + n \cdot \varepsilon_M^{n-1} \cdot \varepsilon\right] & si \;\; \varepsilon_M < \varepsilon \le \varepsilon_F \end{cases}$$

Ejercicio resuelto 14.2

Se ha determinado que para un acero bajo en carbono, en estado de recocido, la zona plástica de la curva real de esfuerzo-deformación queda correctamente descrita por la expresión: $\sigma = 530 \cdot \varepsilon^{0.26}$ MPa. Calcule la resistencia máxima a la tracción (ingenieril) de dicha aleación.

De acuerdo con la Expresión (13.12b), el esfuerzo ingenieril máximo puede calcularse como:

$$s_M = \frac{\sigma_M}{\left(1 + e_M\right)}$$

en donde, según la Expresión (13.12a), la deformación ingenieril máxima resulta

$$e_M = \exp\left(\varepsilon_M\right) - 1$$

siendo

$$\sigma_M = K \cdot \left(\varepsilon_M\right)^n$$

de acuerdo con la expresión de Hollomon, que es la facilitada por el enunciado.

Como además, según la Expresión (14.12),

$$\varepsilon_M = n$$

tendremos, finalmente, que

$$s_M = \frac{K \cdot n^n}{\exp\left(n\right)}$$

Y sustituyendo valores:

$$s_M = \frac{\left(530 \text{ MPa}\right) \cdot \left(0.26^{0.26}\right)}{\exp\left(0.26\right)} \approx 288 \text{ MPa}$$

Ejercicio resuelto 14.3

En un ensayo de tracción de una muestra metálica la reducción de área tras la rotura ha sido del 10%, sin evidencias de estrangulamiento. (a) Determine a qué valor de deformación real habrá roto el material. (b) Si la longitud inicial de la muestra ensayada era de 25 mm, calcule cuánto se alargó la muestra antes de romper.

(a) De acuerdo con la Expresión (14.14)

$$RA = 10 = 100 \cdot \left(1 - A_F / A_0\right)$$

de donde,

$$A_F / A_0 = 1 - 0.1 = 0.9$$

Puesto que se nos indica que no hay evidencia de estrangulamiento, la deformación real se puede calcular como

$$\varepsilon_F = \ln\left(A_0 / A_F\right)$$

© Ediciones Paraninfo

por lo que

$$\varepsilon_F = \ln(1/0.9) = 0.105$$

(b) Si se hubiera producido estrangulamiento, no podría inferirse la longitud final de la probeta a partir de la información facilitada. Pero como el enunciado dice que la probeta rompió sin formación de cuello, entonces la deformación real a la fractura se puede calcular como

$$\varepsilon_F = \ln(L_F/L_0)$$

y de aquí,

$$L_F = L_0 \cdot \exp(\varepsilon_F)$$

Finalmente, sustituyendo valores,

$$L_F = (25\text{ mm}) \cdot \exp(0.105) = 27.77\text{ mm}$$

Por lo que la probeta se habrá alargado una cantidad de 27.77 – 25 = 2.77 mm.

Ejercicio resuelto 14.4

Calcule el módulo de tenacidad real de un material cuya curva real de esfuerzo-deformación viene descrita por la expresión hallada en el Ejercicio resuelto 14.1.

Se trata de calcular la integral

$$T = \int_0^{\varepsilon_F} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

siendo

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} E \cdot \varepsilon & si\ \ 0 \le \varepsilon \le \varepsilon_{LE} \\ E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n} \cdot \varepsilon^n & si\ \ \varepsilon_{LE} < \varepsilon \le \varepsilon_M \\ E \cdot \varepsilon_{LE}^{1-n} \cdot \left[(1-n) \cdot \varepsilon_M^n + n \cdot \varepsilon_M^{n-1} \cdot \varepsilon\right] & si\ \ \varepsilon_M < \varepsilon \le \varepsilon_F \end{cases}$$

Sustituyendo la expresión de σ y descomponiendo la integral:

$$T = E\int_0^{\varepsilon_{LE}} \varepsilon d\varepsilon + E\varepsilon_{LE}^{1-n}\int_{\varepsilon_{LE}}^{\varepsilon_M} \varepsilon^n d\varepsilon +$$

$$+ E\varepsilon_{LE}^{1-n}\left[(1-n)\varepsilon_M^n \int_{\varepsilon_M}^{\varepsilon_F} d\varepsilon + n\varepsilon_M^{n-1}\int_{\varepsilon_M}^{\varepsilon_F} \varepsilon d\varepsilon\right] =$$

$$= E\left[\frac{\varepsilon_{LE}^2}{2} + \varepsilon_{LE}^{1-n}\left[\frac{\varepsilon^{n+1}}{n+1}\right]_{\varepsilon_{LE}}^{\varepsilon_M} + \right.$$

$$\left. + \varepsilon_{LE}^{1-n}\varepsilon_M^n(1-n)(\varepsilon_F - \varepsilon_M) + n\varepsilon_{LE}^{1-n}\varepsilon_M^{n-1}\left[\frac{\varepsilon^2}{2}\right]_{\varepsilon_M}^{\varepsilon_F}\right] =$$

$$= \frac{E}{2}\left[\varepsilon_{LE}^2 + \frac{2\varepsilon_{LE}^{1-n}}{n+1}\left(\varepsilon_M^{n+1} - \varepsilon_{LE}^{n+1}\right) + \right.$$

$$\left. + 2\varepsilon_{LE}^{1-n}\left(\varepsilon_M^n(1-n)(\varepsilon_F - \varepsilon_M) + n\varepsilon_M^{n-1}\left(\varepsilon_F^2 - \varepsilon_M^2\right)\right)\right]$$

La versión suavizada del ejercicio 14.1 es demasiado complicada para ser integrada analíticamente, aunque, por supuesto, pueden utilizarse técnicas de integración numérica. No obstante, la solución anterior constituye una excelente aproximación.

Ejercicio resuelto 14.5

El límite elástico inferior para una muestra de acero que tiene un tamaño de grano medio de 10 μm es de 250 MPa. Si, tras un tratamiento térmico, el tamaño de grano se cuadruplica, el límite elástico inferior disminuye hasta el valor de 150 MPa. A la luz de estos datos, determine qué tamaño de grano será necesario para que el límite elástico se sitúe en los 200 MPa.

Aplicando la ecuación de Hall-Petch a las dos parejas de datos, obtenemos:

$$250\text{ MPa} = \sigma_i + \sqrt{\frac{k}{(10 \cdot 10^{-6}\text{ m})}}$$

$$150\text{ MPa} = \sigma_i + \sqrt{\frac{k}{(40 \cdot 10^{-6}\text{ m})}}$$

Restando ambas ecuaciones se logra eliminar σ_i,

$$100\text{ MPa} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k}{(10^{-5}\text{ m})}}$$

y de aquí $k = 0.4$ MPa²·m. Despejando σ_i de cualquiera de las dos expresiones anteriores se obtiene que $\sigma_i = 5$ MPa.

Conocidos los parámetros k y σ_i, es fácil contestar a la pregunta del enunciado,

$$200\text{ MPa} = 50\text{ MPa} + \sqrt{(0.4\text{ MPa}^2 \cdot \text{m})/D}$$

$$D = 1.778 \cdot 10^{-5}\text{ m} = 17.78\ \mu\text{m}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 14.6

Suponga un bloque monocristalino al que se aplica un esfuerzo axial en la dirección [*uvw*]. Si este cristal presenta estructura CCC o CCI, para deducir cuál será el sistema de deslizamiento actuante puede aplicarse cierta regla, según la cual, ignorando los signos, deben identificarse los índices mayor (H), intermedio (I) y menor (L) de la dirección [*uvw*], y a partir de ellos:

(a) Si la estructura es CCC, la dirección de deslizamiento es la dirección de la familia con mayor concentración atómica lineal de dicha estructura (del tipo ⟨110⟩), donde se pone el 0 en la posición del índice intermedio y se preservan los signos de los otros dos índices.

(b) Si la estructura es CCC, el plano de deslizamiento es el plano de la familia con mayor concentración atómica superficial de dicha estructura (del tipo {111}) donde se preservan los signos de los índices H e I, y se cambia el del índice L.

(c) Si el material presenta estructura CCI, deben intercambiarse las dos reglas anteriores para identificar las direcciones y planos (recuerde que en este caso los planos son del tipo {111} y las direcciones, ⟨110⟩).

Aplique la regla anterior a la determinación del sistema de deslizamiento de una estructura CCC sometida a tracción en la dirección [214].

Si la dirección de tracción es la [214], estos índices, según sus valores, pueden identificarse como [ILH].

La dirección de deslizamiento dentro de la familia de direcciones equivalentes (la ⟨110⟩ para la estructura CCC) se obtiene colocando un 0 en la posición I, y 1 en las posiciones restantes, preservando los signos de la dirección de tracción, que en este problema son positivos. De este modo la dirección de deslizamiento será la [011].

Por otra parte, el plano de deslizamiento, perteneciente a la familia {111} como corresponde a la estructura CCC, resultará, aplicando el signo negativo a la posición del índice menor L: $(1\bar{1}1)$.

Ejercicio resuelto 14.7

Un monocristal cilíndrico de 1 cm de diámetro tiene su eje formando 30° con respecto a la normal al plano de deslizamiento. La dirección de deslizamiento forma 75° con el eje del cilindro. Si el esfuerzo que se requiere para producir la cizalladura en el plano de deslizamiento es de 10^6 N/m², calcule la fuerza que se debe aplicar al eje del cilindro a fin de producir una deformación permanente.

El área de la sección del cilindro será:

$$A = \pi\left(0.5\cdot 10^{-2}\ \mathrm{m}\right)^2 = 7.85\cdot 10^{-5}\ \mathrm{m}^2$$

Por otro lado, según el enunciado el esfuerzo tangencial crítico $\tau_c = 10^6$ N/m², de tal modo que, aplicando la ley de Schmid,

$$\tau_c = (F/A)\cdot\cos\theta\cdot\cos\phi \Rightarrow F = \frac{A\cdot\tau_c}{\cos\theta\cdot\cos\phi} =$$

$$= \frac{\left(7.85\cdot 10^{-5}\ \mathrm{m}^2\right)\cdot\left(10^6\ \mathrm{N/m}^2\right)}{(\cos 75°)\cdot(\cos 30°)} = 350.2\ \mathrm{N}$$

Por tanto, habría que tirar axialmente con una fuerza de 350.2 N, en dirección paralela al eje del cilindro.

Ejercicio resuelto 14.8

Calcule la fuerza que actúa sobre una dislocación al deformar un cristal mediante la aplicación de un esfuerzo tangencial externo τ.

Sabemos que cuando deformamos un cristal aplicando un esfuerzo de cizalladura externo se producen movimientos de las dislocaciones presentes. Esto quiere decir que, como consecuencia del esfuerzo aplicado al cristal, las dislocaciones deben experimentar una fuerza, ya que de lo contrario no se moverían. No es difícil encontrar una expresión para dicha fuerza.

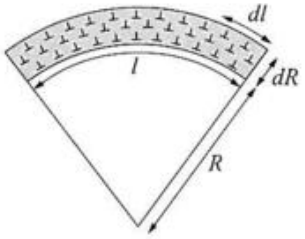
Supongamos que por la acción de un esfuerzo tangencial, τ, una dislocación de longitud ℓ siente una fuerza, F, que le produce un desplazamiento b (el valor del módulo del vector de Burgers). Lógicamente, por la definición de esfuerzo tangencial se cumplirá que $\tau = F/(\ell b)$. De aquí que, la *fuerza por unidad de longitud*, $f = F/\ell$, que siente la dislocación resulta ser

$$f = \tau b$$

Ejercicio resuelto 14.9

Imagine un bloque monocristalino que ha sido doblado plásticamente con un radio de curvatura *R*. Calcule la densidad de dislocaciones, δ_d, que debe generarse por necesidades geométricas.

Para que la deformación descrita sea posible, en la superficie convexa (exterior) del monocristal se deben añadir planos atómicos adicionales ya que, de otra manera, la muestra retornaría a su forma original cuando se liberase, y esto no es lo que ocurre si la muestra fue deformada plásticamente.



Si l y $l + dl$ son las longitudes de los arcos interior y exterior, respectivamente, y b el espaciado de la red (y también el módulo del vector de Burgers), entonces el número de planos extras que son necesarios para hacer posible una expansión dl será dl/b. (Naturalmente, los átomos necesarios para completar esos planos extras no aparecen de la nada: provienen de la superficie inferior, sometida a compresión, de donde salen expulsados).

Pero, como por semejanzas geométricas,

$$\frac{l+dl}{R+dR} = \frac{l}{R} = \frac{dl}{dR}$$

donde dR es el grosor de la muestra, se obtiene que

$$dl = l\,dR/R = A/R$$

donde A es el área de la superficie de la muestra. De manera que el número total de dislocaciones, dl/b, será igual a $A/(bR)$ y la densidad de dislocaciones, δ_d, se expresará como

$$\delta_d = (bR)^{-1}$$

Ejercicio resuelto 14.10

Para el aluminio, estime: (a) La energía de un codo de dislocación de longitud igual al vector de Burgers. (b) La fuerza por unidad de longitud que siente una dislocación que corta a una *maraña* de dislocaciones homogéneacon densidad de 10^{16} dislocaciones/m^2, alineada en dirección perpendicular a ella. (c) El esfuerzo tangencial externo necesario para conseguir lo anterior.
Datos: $G = 2.6\cdot10^{10}$ Pa y $b = 0.3$ nm.

(a) Sabemos que, en primera aproximación, la energía por unidad de longitud de una dislocación viene dada por

$$E_d \approx Gb^2 = \left(2.6\cdot10^{10}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}}\right)\left(0.3\cdot10^{-9}\ \mathrm{m}\right)^2 = \\ = 2.34\cdot10^{-9}\ \mathrm{J/m}$$

Luego, la energía del codo (de longitud igual a la de vector de Burgers) será:

$$E_c = E_d\cdot b = \left(2.34\cdot10^{-9}\ \mathrm{J/m}\right)\left(0.3\cdot10^{-9}\ \mathrm{m}\right) = 7.02\cdot10^{-19}\ \mathrm{J}$$

(b) Cuando la dislocación atraviesa la maraña de dislocaciones de la que habla el enunciado, se formarán tantos codos como dislocaciones haya, por tanto, la fuerza que actuará sobre la dislocación por unidad de longitud será

$$f = \delta_d\cdot E_c = \left(10^{16}\ \mathrm{m^{-2}}\right)\left(7.02\cdot10^{-19}\ \mathrm{N\cdot m}\right) = 7.02\cdot10^{-3}\ \mathrm{N/m}$$

(c) Como sabemos

$$\tau = f/b = \left(7.02\cdot10^{-3}\ \mathrm{N/m}\right)/\left(0.3\cdot10^{-9}\ \mathrm{m}\right) = \\ = 2.34\cdot10^{7}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}} = 23.4\,\mathrm{MPa}$$

Ejercicio resuelto 14.11

Demuestre que la distancia media, ℓ, entre partículas dispersas de forma esférica y radio *r*, distribuidas uniformemente, puede relacionarse con la fracción volumétrica de la fase dispersada, ϕ, por medio de $\ell \approx r/\sqrt{\phi}$.

(a) Siendo n el número de partículas dispersoides por unidad de volumen, y puesto que los dispersoides son esferas de radio r, la fracción volumétrica se puede calcular como:

$$\phi = n\left(\tfrac{4}{3}\pi r^3\right)$$

de donde

$$n = \phi/\left(\tfrac{4}{3}\pi r^3\right)$$

Por otro lado, si el plano de deslizamiento tiene área A, el número de partículas interceptadas por el plano de

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

deslizamiento, N, puede calcularse mediante $N = (4rA)n$, dado que todas las partículas interceptadas por el plano estarán contenidas en el volumen limitado por sendos planos paralelos, situados a una distancia de $2r$, por encima y por debajo del de deslizamiento. Con esto

$$N = \frac{4rA\phi}{\frac{4}{3}\pi r^3} \approx A\frac{\phi}{r^2}$$

donde se ha supuesto $\pi \approx 3$.

El número de partículas dispersas interceptadas por el plano de deslizamiento por unidad de área, n_s, se calcula sencillamente como $n_s \approx \phi/r^2$. Si n_s representa el número de partículas dispersas interceptadas por unidad de área, su inverso, $1/n_s$, representará el área asociada a cada partícula dispersa. Si ℓ es la distancia promedio entre partículas, podemos estimar el área asociada a cada unade ellas como ℓ^2. Así pues, $\ell^2 = 1/n_s$, por lo que sustituyendo la expresión de n_s, se llega a que:

$$\ell \approx \frac{1}{\sqrt{\phi/r^2}} = \frac{r}{\sqrt{\phi}}$$

Ejercicio resuelto 14.12

Estime el límite elástico teórico de una muestra de titanio reforzada con una dispersión del 1 % en volumen de partículas de carburo de titanio esféricas, de radio 60 nm. Datos: para el titanio, σ_{LE} = 275 MPa, b = 0.32 nm, G = 44.8 GPa y γ_E = 0.16 J/m².

La resistencia intrínseca del titanio puro, τ_I, puede considerarse igual al τ_c que se obtiene, de acuerdo con la Expresión (14.27), a partir del valor de su límite elástico:

$$\sigma_{LE} \approx 3\tau_I \Rightarrow \tau_I \approx \sigma_{LE}/3 = (275\,\text{MPa})/3 = 91.67\,\text{MPa}$$

Por otra parte, para calcular el sobreesfuerzo adicional que supone el efecto de endurecimiento que introducen las partículas dispersas hay que determinar, en primer lugar, si dichas partículas pueden ser atravesadas por las dislocaciones o, por el contrario, es el mecanismo de Orowan el actuante. La comparación del valor del radio de las partículas, r, con el valor del radio crítico dado por la Expresión (14.46) nos permitirá decidir. El radio crítico ha de valer:

$$r_c = \frac{Gb^2}{\gamma_E} = \frac{\left(44.8\cdot10^9\,\text{N/m}^2\right)\cdot\left(0.32\cdot10^{-9}\,\text{m}\right)^2}{\left(0.16\,\text{N/m}\right)} = 28.7\cdot10^{-9}$$

Dado que $r > r_c$, el mecanismo actuante debe ser el de Orowan. De este modo, el sobreesfuerzo se puede estimar, de acuerdo con la Expresión (14.44), como:

$$\tau_{DO} \approx \frac{Gb\sqrt{\phi}}{r} = \frac{\left(44.8\cdot10^9\,\text{N/m}^2\right)\left(0.32\cdot10^{-9}\,\text{m}\right)\sqrt{(0.01)}}{\left(60\cdot10^{-9}\,\text{m}\right)} =$$

$$= 23.47\,\text{MPa}$$

El esfuerzo tangencial crítico del titanio reforzado será entonces:

$$\tau_c = \tau_I + \tau_{DO} = 91.67\,\text{MPa} + 23.47\,\text{MPa} = 115.14\,\text{MPa}$$

Y de nuevo, de acuerdo con la Expresión (14.27), finalmente, obtendremos el valor del límite elástico del titanio reforzado:

$$\sigma_{LE} \approx 3\tau_c = 3\cdot115.14\,\text{MPa} = 345.42\,\text{MPa}$$

Capítulo 15

Ejercicio resuelto 15.1

De forma general, para la descripción de la evolución de la deformación por termofluencia se ha propuesto la función:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_I + \theta_1\left[1-\exp\left(-\theta_2 t\right)\right] + \theta_3\left[\exp\left(\theta_4 t\right)-1\right]$$

denominada *proyección* θ, y en la cual θ_1, θ_2, θ_3 y θ_4 son parámetros.

(a) Deduzca a partir de ella una expresión analítica que permita calcular el valor de $\dot{\varepsilon}_S$.

(b) Demuestre que, siempre que $\theta_4\, t \ll 1$, dicha expresión se simplifica a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_I + \theta_1\left[1-\exp\left(-\theta_2 t\right)\right] + \dot{\varepsilon}_S t$$

(c) Discuta si es correcto identificar los términos $\theta_1[1-\exp(-\theta_2 t)]$ y $\theta_3[\exp(\theta_4 t)-1]$ con las funciones $\varepsilon_E(t)$ y $\varepsilon_A(t)$, respectivamente, que figuran en la Expresión (15.1).

(a) Calcularemos el valor de $\dot{\varepsilon}_S$ sabiendo que esta es la velocidad mínima alcanzada en todo el ensayo. Derivando la ecuación propuesta respecto al tiempo se obtiene:

$$\dot{\varepsilon}(t) = \theta_1\theta_2\exp\left(-\theta_2 t\right) + \theta_3\theta_4\exp\left(\theta_4 t\right)$$

que representa la velocidad de deformación por termofluencia en cualquier instante. Para encontrar el mínimo

© Ediciones Paraninfo

de $\dot{\varepsilon}(t)$, hay que volver a derivar respecto al tiempo e igualar a 0. A saber,

$$\ddot{\varepsilon}(t) = -\theta_1\theta_2^2 \exp(-\theta_2 t) + \theta_3\theta_4^2 \exp(\theta_4 t)$$

e igualando a 0 para $t = t_m$,

$$\theta_1\theta_2^2 \exp(-\theta_2 t_m) = \theta_3\theta_4^2 \exp(\theta_4 t_m)$$

de donde despejando t_m,

$$t_m = \frac{1}{(\theta_4 + \theta_2)} \ln\left(\frac{\theta_1\theta_2^2}{\theta_3\theta_4^2}\right)$$

Finalmente, la velocidad de deformación estacionaria, $\dot{\varepsilon}_S$, se calculará entonces como:

$$\dot{\varepsilon}_S = \dot{\varepsilon}(t_m)$$

(b) Es conocido que $\exp(x) \approx 1 + x + x^2/2! + \ldots$, de modo que para $x \ll 1$ constituye una buena aproximación $\exp(x) \approx 1 + x$. De este modo, la ecuación propuesta puede reescribirse, considerando que $\theta_4 t \ll 1$, como:

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \varepsilon_I + \theta_1\left[1 - \exp(-\theta_2 t)\right] + \theta_3\left[\exp(\theta_4 t) - 1\right] \approx \\ &\varepsilon_I + \theta_1\left[1 - \exp(-\theta_2 t)\right] + \theta_3\left[1 + \theta_4 t - 1\right] \approx \\ &\varepsilon_I + \theta_1\left[1 - \exp(-\theta_2 t)\right] + \theta_3\theta_4 t\end{aligned}$$

Por otro lado, la velocidad de deformación se obtiene derivando la expresión anterior:

$$\dot{\varepsilon}(t) = \theta_1\theta_2 \exp(-\theta_2 t) + \theta_3\theta_4$$

Para un tiempo suficientemente largo ($t \to \infty$), entonces $\dot{\varepsilon} \to \theta_3\theta_4$. Como este valor debe ser la velocidad de termofluencia estacionaria, $\dot{\varepsilon}_S$, se tendrá que $\dot{\varepsilon}_S = \theta_3\theta_4$, por lo que, como decía el enunciado:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_I + \theta_1\left[1 - \exp(-\theta_2 t)\right] + \dot{\varepsilon}_S t$$

(c) Para que esto fuera posible, las funciones $\varepsilon_E(t)$ y $\varepsilon_A(t)$ deberían satisfacer simultáneamente que:

$$\begin{cases}\dot{\varepsilon}_E = \dot{\varepsilon}_A \\ \ddot{\varepsilon}_E = -\ddot{\varepsilon}_A\end{cases}$$

esto es, que cuando las velocidades se igualen, la velocidad global ($\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_E + \dot{\varepsilon}_A$) pase por un mínimo. Derivando las expresiones exponenciales, se obtiene:

$$\begin{cases}\theta_1\theta_2 \exp(-\theta_2 t) = \theta_3\theta_4 \exp(\theta_4 t) \\ -\theta_1\theta_2^2 \exp(-\theta_2 t) = -\theta_3\theta_4^2 \exp(\theta_4 t)\end{cases}$$

Dividiendo la segunda ecuación entre la primera se obtiene, finalmente:

$$\theta_2 = \theta_4$$

Lo que significa que las funciones propuestas podrían identificarse con las componentes de endurecimiento y ablandamiento siempre que los parámetros θ_2 y θ_4 fueran iguales. Esta reducción a solo 3 parámetros ajustables puede traducirse en que el ajuste de los datos experimentales a la función teórica no sea del todo satisfactorio.

Ejercicio resuelto 15.2

Proponga una expresión teórica que describa la transición de valores que se observa en la energía de activación de la termofluencia, Q_C, de acuerdo con la información contenida en la Tabla 15.1.

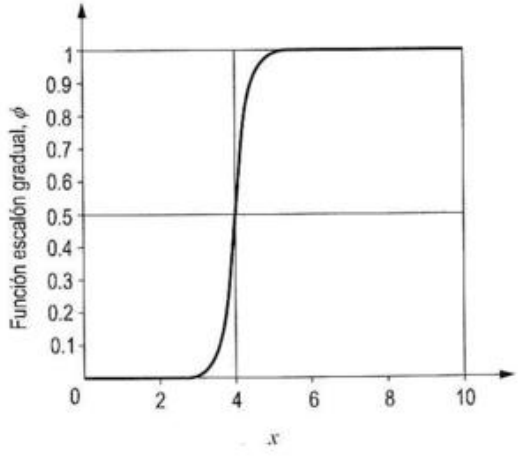
De acuerdo con la información de la Tabla 15.1, $Q_C(T)$ debería ser tal que

$$Q_C(T) = \begin{cases}\frac{1}{2}Q_{AD} & si\ \ 0.3T_F < T \le 0.4T_F \\ f(T) & si\ \ 0.4T_F < T < 0.7T_F \\ Q_{AD} & si\ T \ge 0.7T_F\end{cases}$$

Para obtener este comportamiento resulta muy útil analizar la siguiente función, que podemos llamar *función escalón gradual*:

$$\phi(x) = \left[1 + \exp\left(-a(x-b)\right)\right]^{-1}$$

que se representa en la siguiente gráfica, para los valores arbitrariamente escogidos de $a = 5$ y $b = 4$.



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

El parámetro b marca la coordenada x para la cual $\phi = \frac{1}{2}$. El parámetro a determina la brusquedad de la subida (valores grandes dibujan un perfil muy abrupto, valores más pequeños, un perfil más gradual).

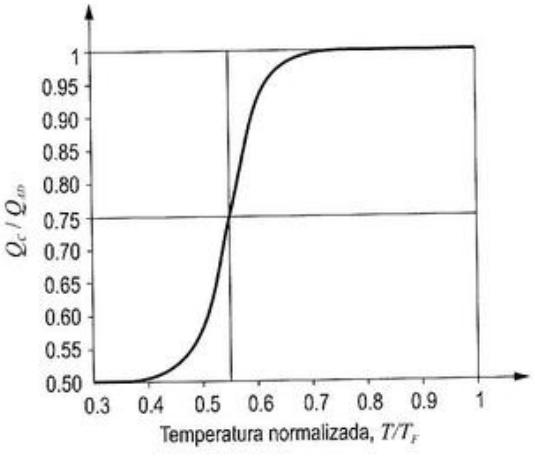
Con este comportamiento en mente, podemos proponer para $Q_C(T)$ la siguiente expresión:

$$Q_C(T) = Q_{AD} \cdot \tfrac{1}{2}\left(1+\phi(T)\right)$$

con

$$\phi(T) = \left[1+\exp\left(-a\cdot\left(T-0.55T_F\right)\right)\right]^{-1}$$

Nótese que se ha escogido $b = 0.55 \cdot T_F$, ya que 0.55 es el valor intermedio en el intervalo (0.4, 0.7). La gráfica siguiente se ha trazado considerando para a el valor de 0.025:



Ejercicio resuelto 15.3

Una ecuación propuesta para modelar la velocidad de deformación secundaria, con similares virtudes que la Expresión (15.5), es la siguiente:

$$\dot{\varepsilon}_S = A^n\left[\exp\left(\frac{\alpha\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right)-1\right]^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right)$$

Demuestre que esta expresión es formalmente equivalente a la Expresión (15.3) cuando $\alpha\sigma \ll \tilde{\sigma}_F$, y a la Expresión (15.4) cuando $\alpha\sigma \gg \tilde{\sigma}_F$.

En efecto, si se cumple que $\alpha\sigma \ll \tilde{\sigma}_F$, entonces el argumento de la exponencial es mucho menor que la unidad, $\alpha\sigma/\tilde{\sigma}_F \ll 1$, y en estas condiciones $\exp(x) \approx 1 + x + x^2/2! + \ldots$ Despreciando términos de segundo orden, resulta que

$$\dot{\varepsilon}_S \approx A^n\left(1+\frac{\alpha\sigma}{\tilde{\sigma}_F}-1\right)^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) = A^m\left(\frac{\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right)^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right)$$

que coincide formalmente con la Expresión (15.3).

Por otro lado, si $\alpha\sigma \gg \tilde{\sigma}_F$, la exponencial tomará valores muy grandes, de modo que

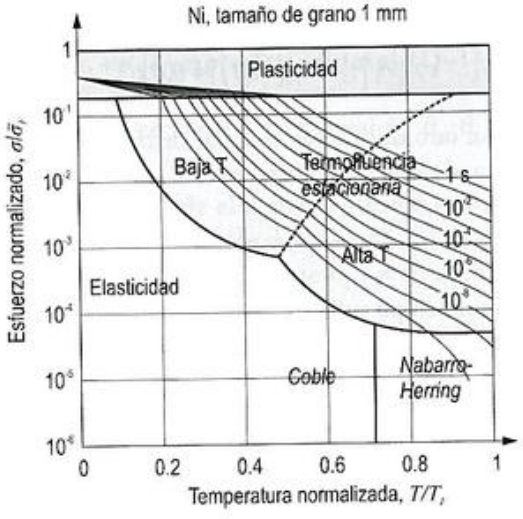
$$\dot{\varepsilon}_S \approx A^n\left[\exp\left(\frac{\alpha\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right)\right]^m \exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right) =$$

$$= A^n \exp\left(\frac{m\alpha\sigma}{\tilde{\sigma}_F}\right)\exp\left(-\frac{Q_C}{RT}\right)$$

que coincide formalmente con la Expresión (15.4).

Ejercicio resuelto 15.4

Una muestra de níquel es sometida a una temperatura igual a $0.6 \cdot T_F$ y a un esfuerzo $\sigma = 5 \cdot 10^{-2}\,\tilde{\sigma}_F$. Según el mapa de mecanismos de deformación adjunto: (a) Indique cuál sería el ritmo de deformación estacionario. (b) Si el esfuerzo se redujera hasta el valor $\sigma = 5 \cdot 10^{-3}\,\tilde{\sigma}_F$, calcule cuál sería el ritmo de deformación estacionario esperable.

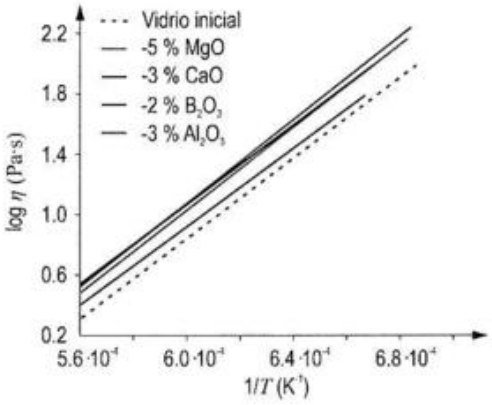


(a) Leyendo en el mapa: $\dot{\varepsilon}_S \sim 10^{-2}\ s^{-1}$ (un ritmo muy elevado).

(b) Leyendo de nuevo en el mapa: $\dot{\varepsilon}_S \sim 10^{-7}\ s^{-1}$
Nótese que, para la misma temperatura, en el caso (a), el ensayo es como si se realizase a «baja temperatura», mientras que en el caso (b), en cambio, el ensayo es como si se realizasea «alta temperatura».

Ejercicio resuelto 15.5

Se ha estudiado el efecto de la concentración de modificadores y de la temperatura en el comportamiento viscoso de un vidrio del sistema SiO_2-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3. La gráfica siguiente muestra la variación con la temperatura de la viscosidad de un cierto vidrio inicial y de los vidrios que resultan de variar el contenido molar (en porcentaje) de algún modificador.



(a) A la vista de la gráfica, indique qué variación de la composición, de entre las indicadas, produce una mayor reducción de la viscosidad.

(b) Considerando la gráfica y la Expresión (15.10), calcule la viscosidad del vidrio en cuya composición se ha disminuido la cantidad de MgO, a la temperatura de 1 000 °C.

Dato: R = 8.31 J·K^{-1}·mol^{-1}

(a) Observando la gráfica y para una determinada T (o $1/T$) se observa que la alúmina es el modificador que da lugar a un menor valor de log η, por lo que se obtendrá el menor valor de viscosidad, y será, por tanto, el modificador que produzca mayor reducción de la viscosidad.

(b) Tomando logaritmos decimales en la Expresión (15.10), se obtiene:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{Q_V}{\ln(10)R} \cdot \frac{1}{T}$$

Necesitamos determinar las constantes η_0 y Q_V. Una vez conocidas estas, es posible conocer la viscosidad para cualquier otra temperatura. Es obvio que la pendiente de la recta representada ha de relacionarse con $Q_V/(\ln(10)\cdot R)$ y la intersección con el eje Y con $\log(\eta_0)$. Leyendo de la gráfica, obtenemos que $Q_V/(\ln(10)\cdot R) = 1.3871\cdot10^4$, de donde Q_V = 265.4 kJ/mol. Para calcular el valor de $\log(\eta_0)$, puede utilizarse una pareja de valores, por ejemplo, la que representa el punto inicial representado en la gráfica (0.52, $5.6\cdot10^{-4}$), y conocido el valor de la pendiente se obtiene que $\log(\eta_0) = -7.2478$, de donde $\eta_0 = 5.652\cdot10^{-8}$ Pa·s.

Por tanto, respondiendo a la cuestión, la viscosidad resulta:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q_V}{RT}\right) = 5.652\cdot10^{-8}\cdot\exp\left(\frac{265.4\cdot10^3}{8.31\cdot1273}\right) =$$

$$= 4.445\cdot10^3 \text{ Pa·s}$$

Ejercicio resuelto 15.6

Deduzca las ecuaciones diferenciales que rigen los modelos de Maxwell, de Kelvin-Voigt y de Zener. Compruebe que a partir de la ecuación del modelo de Zener pueden obtenerse tanto la ecuación de Maxwell como la de Kelvin-Voigt haciendo las suposiciones pertinentes.

Las ecuaciones constitutivas de un muelle y de un amortiguador son, respectivamente,

$$\sigma = E\varepsilon \qquad (1)$$

$$\sigma = \eta\dot{\varepsilon} \qquad (2)$$

donde σ es el esfuerzo, ε es la deformación, y E y η dos constantes.

a) *Modelo de Maxwell*

Puesto que muelle y amortiguador están en serie, se ha de cumplir que

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \qquad (3)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \qquad (4)$$

Derivando (4) y teniendo en cuenta (1) y (2), obtenemos

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}_1}{E} + \frac{\sigma_2}{\eta} \qquad (5)$$

que, teniendo en cuenta (3), puede reescribirse como

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta} \qquad (6)$$

que es la ecuación diferencial que gobierna el *modelo de Maxwell*.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

b) *Modelo de Kelvin-Voigt*

Dado que los elementos componentes se hallan dispuestos ahora en paralelo, se cumplirá entonces que:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{7}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \tag{8}$$

Llevando (1) y (2) a la expresión (7), obtenemos

$$\sigma = E\varepsilon_1 + \eta\dot{\varepsilon}_2 \tag{9}$$

que, teniendo en cuenta (8), puede reescribirse como

$$\sigma = E\varepsilon + \eta\dot{\varepsilon} \tag{10}$$

que es la ecuación diferencial que gobierna el *modelo de Kelvin-Voigt*.

c) *Modelo de Zener*

Tenemos ahora una asociación en serie de un muelle y un amortiguador, a su vez asociada en paralelo con un segundo muelle. Se cumplirá entonces que:

$$\sigma_1 = E_1\varepsilon_1 \tag{11}$$

$$\sigma_2 = E_2\varepsilon_2 \tag{12}$$

$$\sigma_3 = \eta\dot{\varepsilon}_3 \tag{13}$$

$$\sigma_2 = \sigma_3 \tag{14}$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \tag{15}$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_3 \tag{16}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \tag{17}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \tag{18}$$

Derivando (18), obtenemos $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_2 + \dot{\varepsilon}_3$, además, derivando (12), se obtiene $\dot{\sigma}_2 = E_2\dot{\varepsilon}_2$, y como (13) $\sigma_3 = \eta\dot{\varepsilon}_3$, de este modo,

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}_2}{E_2} + \frac{\sigma_3}{\eta} \tag{19}$$

Derivando (15) y despejando de (16), obtenemos

$$\dot{\sigma}_2 = \dot{\sigma} - \dot{\sigma}_1 \tag{20}$$

$$\sigma_3 = \sigma - \sigma_1 \tag{21}$$

y sustituyendo (20) y (21) en (19) nos da

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma} - E_1\dot{\varepsilon}}{E_2} + \frac{\sigma - E_1\varepsilon}{\eta} \tag{22}$$

que tras reordenar, se convierte en

$$\dot{\varepsilon}\eta(E_1 + E_2) = \eta\dot{\sigma} + \sigma E_2 - E_1E_2\varepsilon \tag{23}$$

que es la ecuación diferencial que gobierna el *modelo de Zener*.

A partir de la Expresión (23) puede efectivamente llegarse a las ecuaciones de Maxwell y Kelvin-Voigt. Comparando las analogías mecánicas de los modelos de Zener y Maxwell, sería necesario que el primer muelle (el situado en paralelo) no existiese para que ambos modelos fuesen equivalentes, por lo que haciendo $E_1 \to 0$ en la ecuación de Zener se obtiene:

$$\dot{\varepsilon}\eta E_2 = \eta\dot{\sigma} + \sigma E_2$$

y reordenando:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{E_2} + \frac{\sigma}{\eta}$$

que es la expresión del modelo de Maxwell.

Igualmente, si en el modelo de Zener se supone un muelle 2 infinitamente rígido $(E_2 \to \infty)$ se debe obtener el modelo de Kelvin-Voigt. Dividiendo la expresión de Zener entre E_2 se obtiene:

$$\dot{\varepsilon}\eta(E_1/E_2 + 1) = \eta\dot{\sigma}/E_2 + \sigma - E_1\varepsilon$$

Y tomando ahora el límite cuando $E_2 \to \infty$, la expresión anterior se reduce a:

$$\dot{\varepsilon}\eta = \sigma - E_1\varepsilon$$

que, una vez reordenada, coincide con la del modelo de Kelvin-Voigt.

Ejercicio resuelto 15.7

Estime el tiempo necesario para que un esfuerzo aplicado a un determinado material termoplástico se relaje hasta la mitad de su valor inicial.

Datos: $E = 3$ **GPa y** $\eta = 10^{13}$ **Pa·s.**

Considerando que es de aplicación el modelo de Maxwell, la relajación está regida por la ley exponencial de la Expresión (15.17), según la cual:

$$\sigma(t)/\sigma_0 = \exp(-0.0003t)$$

Se pide calcular el tiempo, t_1, necesario para que $\sigma(t_1) = \frac{1}{2}\sigma_0$, de modo que:

$$0.5 = \exp(-0.0003t)$$

de donde

$$t_1 = -\ln(0.5)/0.0003 = 2\,307\,s$$

por lo que la mitad del esfuerzo inicial se alcanzará en solo 2 307 s.

Ejercicio resuelto 15.8

Deduzca las expresiones que debería tomar el factor de desplazamiento, a_T, que permitieran obtener las ecuaciones de la viscosidad dadas por las Expresiones (15.10) y (15.11).

Dado que, por definición, $\ln a_T = \ln(\tau/\tau_{ref})$, resulta entonces que $a_T = \tau/\tau_{ref}$. Como, por otro lado, $\tau = \eta/E$, resultará entonces que $a_T = \eta/\eta_{ref}$. (η se supone evaluado a la temperatura T, mientras que η_{ref}, lo estará a la temperatura T_{ref}).

De acuerdo con la Expresión (15.10), a_T se expresará como:

$$a_T = \exp\left[\frac{Q_V}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$$

Por otro lado, si consideramos que la viscosidad viene dada por la Expresión (15.11), a_T se expresaría:

$$a_T = \exp\left(\frac{-C_1 \cdot (T - T_V)}{C_2 + (T - T_V)}\right)$$

donde T y T_V son la temperatura del material y la de transición vítrea (aquí se ha considerado $T_{ref} = T_V$).

Capítulo 16

Ejercicio resuelto 16.1

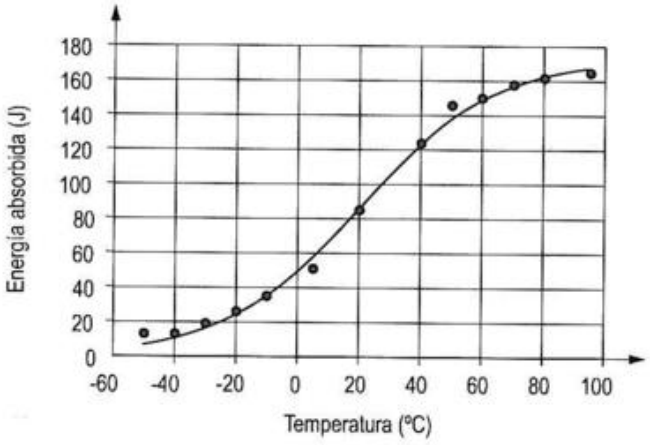
La tabla siguiente muestra los resultados de una serie de ensayos de impacto Charpy. (a) Realice un ajuste de la nube de puntos con una función analítica apropiada. (b) Determine, a partir de ese ajuste, la temperatura de transición dúctil-frágil.

Para obtener este comportamiento resulta muy útil analizar la siguiente función, que podemos llamar *función escalón gradual*:

$$\phi(x) = \frac{c}{1 + \exp(-a(x - b))}$$

El parámetro a determina la brusquedad de la subida (valores grandes dibujan un perfil muy abrupto, valores más pequeños, un perfil más gradual). El parámetro b marca la coordenada x para la cual $\phi = \frac{1}{2}$; es nuestra temperatura de transición. El valor de c daría el valor máximo de energía absorbida.

Ajustando por mínimos cuadrados se obtienen los siguientes valores: $a = 0.0469$, $b = 20.1526$ y $c = 171.8615$, con un coeficiente de determinación de 0.996697.



Por tanto, el valor de la *temperatura de transición dúctil-frágil* se estima en 20.15 °C, correspondiente al valor del parámetro b (coordenada x para el cual $\phi = \frac{1}{2}$).

Ejercicio resuelto 16.2

Se dispone de una muestra de acero con σ_{LE} de 1 500 MPa.

(a) Si dicha muestra contiene una grieta superficial circular, determine qué esfuerzo máximo puede aplicarse sin que ocurra deformación plástica local en la vecindad de la grieta.

(b) Si en la misma muestra existe una grieta superficial elíptica que tiene un radio de curvatura igual a 0.5 mm, calcule hasta qué profundidad (o tamaño) puede llegar una grieta sin que se produzca deformación plástica si el esfuerzo aplicado es de 250 MPa.

Temperatura (°C)	-50	-40	-30	-20	-10	5	20	40	50	60	70	80	95
Energía absorbida (J)	12	12	18	25	34	50	84	123	145	149	157	161	164

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(a) Para que no ocurra deformación plástica no debe superarse el valor del σ_{LE}. Por otra parte, según la Expresión (16.4), y sabiendo que la semilongitud de la grieta es $\ell = r$, siendo r el radio de curvatura de la grieta circular, puede obtenerse el esfuerzo máximo para que no se supere σ_{LE}. Así pues,

$$k_{máx} = \frac{\sigma_{LE}}{\sigma_0} = 2\sqrt{\ell/r} \Rightarrow \sigma_{LE} = 2\sigma_0\sqrt{r/r} = 2\sigma_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \sigma_0 = \tfrac{1}{2}\sigma_{LE} = \tfrac{1}{2}\cdot 1\,500 \text{ MPa} = 750 \text{ MPa}$$

(b) En este caso,

$$\sigma_{LE} = 2\sigma_0\sqrt{\ell/r} \Rightarrow \quad = \left(\frac{1\,500 \text{ MPa}}{2\cdot 250 \text{ MPa}}\right)^2 \cdot 0.5 \text{ mm} = 4.5 \text{ mm}$$

Ejercicio resuelto 16.3

Estime el tamaño mínimo de la grieta que iniciaría una fractura frágil para un material con $E = 6\cdot 10^{10}$ Pa, $\sigma^* = 5\cdot 10^8$ Pa y $\gamma = 10^2$ J/m^2

Despejando ℓ de la Expresión (16.5b) se obtiene

$$\ell_{mín} = 2\gamma E \big/ \left(\pi(\sigma^*)^2\right)$$

y sustituyendo valores:

$$\ell_{mín} = \frac{2\cdot\left(10^2 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}\right)\cdot\left(6\cdot 10^{10} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}\right)}{\pi\cdot\left(5\cdot 10^8 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}\right)^2} = 1.53\cdot 10^{-5} \text{ m} \approx 15 \text{ µm}$$

Ejercicio resuelto 16.4

Calcule cuál es la relación entre los tamaños críticos de grieta en una muestra de aleación de aluminio (Al) y otra de óxido de aluminio (Al_2O_3), si ambas son sometidas a esfuerzos iguales a sus respectivos límites elásticos.
Datos: K_{Ic}(Al) = 45 MPa·m$^{\frac{1}{2}}$, K_{Ic} = (Al_2O_3) = 3.7 MPa·m$^{\frac{1}{2}}$, σ_{LE} (Al) = 260 MPa y σ_{LE} (Al_2O_3) = 270 MPa.

Para cualquier esfuerzo, se ha de cumplir según la Expresión (16.10) que $K_{Ic} = \sigma\sqrt{\pi\ell^*}$, de donde, despejando ℓ^*, obtenemos:

$$\ell^* = \frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma}\right)^2$$

Así pues,

$$\frac{\ell^*_{Al}}{\ell^*_{Al_2O_3}} = \frac{\left.\frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma}\right)^2\right|_{Al}}{\left.\frac{1}{\pi}\left(\frac{K_{Ic}}{\sigma}\right)^2\right|_{Al_2O_3}} = \frac{\left.\left(K_{Ic}/\sigma\right)^2\right|_{Al}}{\left.\left(K_{Ic}/\sigma\right)^2\right|_{Al_2O_3}} =$$

$$= \frac{\left(45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}/260 \text{ MPa}\right)^2}{\left(3.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}/270 \text{ MPa}\right)^2} = 160$$

A la vista de este resultado, se hace más fácil comprender la diferente respuesta al tamaño de la grieta de materiales metálicos y cerámicos. Los altos valores de K_{Ic} en los primeros en relación a los segundos, unido a valores comparables de σ_{LE}, hacen que las dimensiones críticas de las grietas sean unos centenares de veces mayores en los metales que en los cerámicos. Además, las grietas grandes son más fácilmente detectables y una vez detectadas es posible repararlas. Pero en las cerámicas las grietas críticas son, por lo general, demasiado pequeñas para ser detectadas en inspecciones rutinarias, lo que hace más imprevisible la fractura de estos materiales durante su servicio.

Ejercicio resuelto 16.5

Se ha encontrado que la tenacidad a la fractura (K_{Ic}) y el límite elástico (σ_{LE}) son inversamente proporcionales en muchos materiales metálicos. Suponga que para un acero de herramienta de alta resistencia K_{Ic} = 1 000 MPa·m$^{\frac{1}{2}}$ cuando σ_{LE} = 900 MPa y, para otro estado microestructural, K_{Ic} = 125 MPa·m$^{\frac{1}{2}}$ cuando σ_{LE} = 1 600 MPa. Otros datos sugieren la siguiente relación: $K_{Ic} = a + b/\sigma_{LE}$, donde a y b son constantes. Calcule qué valor de K_{Ic} cabe esperar para un límite elástico de 1 300 MPa.

Particularizando la expresión del enunciado con las dos parejas de datos:

$$1\,000 = a + b/900$$

$$125 = a + b/1\,600$$

Restando ambas expresiones:

$$875 = b\left(1/900 - 1/1\,600\right) \Rightarrow b = 1.8\cdot 10^6 \text{ MPa}^2\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$$

Y de aquí

$$a = 1\,000 - 1.8 \cdot 10^6 / 900 = -1\,000 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

Así pues,

$$K_{Ic} = \left(-1\,000 + 1.8 \cdot 10^6 / \sigma_{LE}\right) \text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

Y para el caso especial de σ_{LE} = 1 300 MPa

$$K_{Ic} = 384.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

Ejercicio resuelto 16.6

Se ha encontrado que para cierta aleación sometida a un esfuerzo ingenieril, *s*, constante, el parámetro de Larson-Miller puede calcularse mediante la expresión $P_{LM}(s) = -8\,278 \cdot \log(s) + 38\,650$, con *s* expresado en MPa y P_{LM}, en K·log(horas). Además, el parámetro C_2 de la Expresión (16.12) se ha determinado que vale 17, en las mismas unidades. Para una pieza de dicha aleación, sometida a alta temperatura y a un esfuerzo de 150 MPa durante 4 000 días, calcule cuál será la máxima temperatura que puede soportar sin que se produzca la rotura.

Teniendo en cuenta la expresión proporcionada, para un esfuerzo de 150 MPa, P_{LM} = 20 636, con la temperatura expresada en K y el tiempo en horas. Por otro lado, de acuerdo con la Expresión (16.15), $P_{LM} = 20\,636 = T[\log(t_R) + 17]$.

A partir de esta expresión, sabiendo que $t_R = 4\,000 \cdot 24 = 96\,000$ h, se obtiene la temperatura máxima de trabajo se calculará por medio de:

$$T = P_{LM} / \left[\log(t_R) + 17\right] = 20\,636 / \left[\log(96\,000) + 17\right] =$$

$$= 938.75 \ K$$

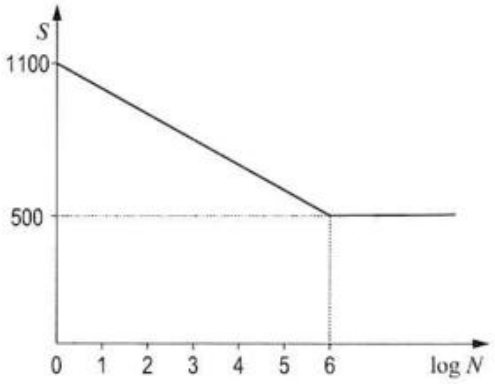
Ejercicio resuelto 16.7

El comportamiento a fatiga de un determinado acero puede representarse en un gráfico *S*-log *N* mediante dos líneas rectas, que se describen como:

$$S(\text{MPa}) = \begin{cases} 1100 - 100 \log N & si \ 0 \le N \le 10^6 \\ 500 & si \ N > 10^6 \end{cases}$$

(a) Dibuje el gráfico *S*-log *N*
(b) Calcule cuál es el valor del límite de fatiga.
(c) Determine cuántos ciclos de esfuerzos podrá soportar, probablemente, antes de romper por fatiga una muestra de este acero si es sometido a un esfuerzo de 600 MPa.
(d) Tras un pulido de la superficie de la muestra, se ha comprobado que el límite de fatiga se ha incrementado hasta 550 MPa. Obtenga la expresión de *S* corregida para este supuesto.

(a)



(b) σ_{lf} = 500 MPa

(c) $600 = 1100 - 100 \cdot \log N \Rightarrow 5 = \log N \Rightarrow N = 10^5$ *ciclos*

(d) El punto de intersección de la nueva línea horizontal con la antigua línea inclinada ha de calcularse del modo siguiente:

$$550 = 1100 - 100 \cdot \log N \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 5.5 = \log N \Rightarrow N = 10^{5.5} \ ciclos \approx 3.2 \cdot 10^5 \ ciclos$$

Con esto, la expresión de *S* quedará como

$$S(\text{MPa}) = \begin{cases} 1100 - 100 \log N & si \ 0 \le N \le 3.2 \cdot 10^5 \\ 550 & si \ N > 3.2 \cdot 10^5 \end{cases}$$

Ejercicio resuelto 16.8

Un acero con 900 MPa de resistencia a la tracción y 450 MPa de resistencia a la fatiga (para 10^6 ciclos) se somete a la siguiente serie de ciclos de esfuerzos fluctuantes: 10 000 ciclos a $\sigma_{máx}$ = 575 MPa y 10 000 ciclos a $\sigma_{máx}$ = 550 MPa. Calcule el número de ciclos de esfuerzo adicionales que podría soportar este acero con un esfuerzo de $\sigma_{máx}$ = 500 MPa.

Sabiendo que en el gráfico *S*-log *N* la línea de un acero es recta antes de alcanzar el límite de fatiga, podemos plantear una relación entre la resistencia a la fatiga, σ, y el número máximo de ciclos, N_f, tal que:

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot \log\left(N_f\right)$$

© Ediciones Paraninfo

De los datos proporcionados por el enunciado se deduce que $\sigma_0 = 900$ MPa (el valor de σ para $N_f = 1$, lo que coincide con la resistencia a tracción del material). Además, el enunciado nos dice que $\sigma_0 = 450$ MPa cuando $N_f = 10^6$. De aquí se desprende que $k = -75$. De este modo,

$$\sigma = 900 - 75 \cdot \log\left(N_f\right)$$

Y despejando

$$N_f = 10^{\frac{900-\sigma}{75}}$$

Aplicando esta fórmula a los distintos esfuerzos del enunciado ($\sigma_1 = 575$ MPa, $\sigma_2 = 550$ MPa, $\sigma_3 = 500$ MPa), se obtienen las siguientes vidas: $N_{f1} = 21\,544$, $N_{f2} = 46\,416$ y $N_{f3} = 215\,444$. Aplicando ahora la regla de Palgrem-Miner, obtenemos:

$$\frac{10^4}{21\,544} + \frac{10^4}{46\,416} + \frac{x}{215\,444} = 1$$

de donde, despejando, se obtiene que $x = 6.9 \cdot 10^4$ ciclos.

Ejercicio resuelto 16.9

La vida frente a fatiga de una pieza obedece la *ley de Basquin* con $\alpha = 0.10$. Cuando la pieza está sometida a un esfuerzo cíclico senoidal de 100 MPa de amplitud (esto es, un intervalo de esfuerzo de 200 MPa) y de valor medio nulo, su vida frente a fatiga es de $3 \cdot 10^5$ ciclos. Calcule cuál será la vida frente a fatiga de dicha pieza si la amplitud de esfuerzo se aumenta hasta los 120 MPa.

De acuerdo con la *ley de Basquin*, Expresión (16.29), se cumple que $\Delta\sigma \cdot N_f^{\alpha} = constante$, por lo que $\Delta\sigma_1 \cdot N_{f1}^{\alpha} = \Delta\sigma_2 \cdot N_{f2}^{\alpha}$, y en consecuencia:

$$N_{f2} = N_{f1}\left(\frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = 3 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{200}{240}\right)^{10} = 48\,452 \text{ ciclos}$$

Esto representa una disminución del 84 % de la vida frente a fatiga para un aumento de solo el 20 % en la amplitud de esfuerzo.

Ejercicio resuelto 16.10

Una bombona cilíndrica de acero de pared delgada (radio $R = 50$ cm y espesor de pared $t = 10$ mm) se emplea para almacenamiento de gas. El llenado y vaciado periódico la somete a presiones P variables, siendo el esfuerzo máximo alcanzado en la pared igual a PR/t. Cuando la bombona está llena, la sobrepresión es de 10 MPa y, en la prueba de resistencia previa (que fue superada), se sometió a una presión de 15 MPa.

(a) Determine el número de veces que la bombona puede volver a llenarse sin que se rompa por propagación catastrófica de una grieta superficial.

(b) Basándose en el criterio de diseño de *fuga antes que rotura*, razone si será seguro operar la bombona a presiones de 10 MPa e indique cuál es la presión máxima a la que podría operar esta bombona.

Datos: Propiedades del acero: $\sigma_{LE} = 800$ MPa y $K_{Ic} = 50$ MPa·m$^{\frac{1}{2}}$. Parámetros de la ley de Paris del acero: $A = 2 \cdot 10^{-12}$ y $p = 4$ (con σ en MPa y ℓ en m).

(a) Determinemos en primer lugar el esfuerzo al que se ve sometida la pared de la bombona tanto en los ciclos de carga como en la prueba previa que se le realizó:

$$\sigma_{ciclo} = PR/t = (10 \text{ MPa}) \cdot (0.5 \text{ m})/(0.01 \text{ m}) = 500 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{prueba} = PR/t = (15 \text{ MPa}) \cdot (0.5 \text{ m})/(0.01 \text{ m}) = 750 \text{ MPa}$$

Comenzando con la prueba de carga previa, puede calcularse el tamaño de grieta máximo que pudo producirse en la pared de la bombona en dicha prueba, ya que la prueba fue superada. Así, y de acuerdo a la Expresión (16.10):

$$K_{Ic} = \sigma\sqrt{\pi\ell^*} \Rightarrow 50 = (750 \text{ MPa})\sqrt{\pi\ell_1} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \ell_1 = 0.00142 \text{ m}$$

También puede calcularse la grieta de tamaño máximo que soportará la bombona en los ciclos de carga para no romperse. Así:

$$50 = (500 \text{ MPa})\sqrt{\pi\ell_2} \Rightarrow \ell_2 = 0.00318 \text{ m}$$

Finalmente, el número de ciclos que soportará la bombona vendrá determinado por el avance de la grieta desde el posible tamaño inicial hasta el que produce la rotura de la misma. Así, empleando la ley de Paris que proporciona el enunciado:

$$d\ell/dN = 2 \cdot 10^{-12}\left(\Delta K\right)^4$$

donde, de acuerdo con la Expresión (16.22)

$$\Delta K = \Delta\sigma\sqrt{\pi\ell}$$

De modo que podemos escribir:

$$d\ell/dN = 2\cdot 10^{-12}\left(\Delta\sigma\sqrt{\pi\ell}\right)^4 = 2\cdot 10^{-12}\left(\Delta\sigma\right)^4\left(\pi\ell\right)^2$$

Y de aquí, reordenando e integrando entre los límites propuestos se obtiene que:

$$\int_0^N dN = \frac{1}{2\cdot 10^{-12}\pi^2\left(\Delta\sigma\right)^4}\int_{\ell_1}^{\ell_2}\frac{d\ell}{\ell^2}$$

de donde:

$$N = \frac{1}{2\cdot 10^{-12}\pi^2\left(\Delta\sigma\right)^4}\left(\frac{1}{\ell_2}-\frac{1}{\ell_1}\right) =$$

$$= \frac{1}{2\cdot 10^{-12}\pi^2\left(500\right)^4}\left(\frac{1}{0.00142}-\frac{1}{0.00318}\right) = 318 \text{ ciclos}$$

(b) El cumplimiento del mencionado criterio de fuga antes que rotura supone que debe ser posible que una grieta llegue a atravesar la pared de la bombona, originando por tanto inicialmente una pequeña fuga, antes de que esa misma grieta provoque la rotura frágil del material. Dado que la rotura catastrófica se produciría para una grieta de 3.18 mm, valor menor que el espesor de la pared, el criterio de seguridad no se cumple.
Para que así fuese, la grieta crítica debería ser como mínimo de 10 mm, para lo cual el esfuerzo soportado en la pared debería ser:

$$50 = \sigma\sqrt{\pi 0.01} \;\Rightarrow\; \sigma = 282 \text{ MPa}$$

Puede comprobar que este valor es menor que el límite elástico del material proporcionado en el enunciado, de 800 MPa, con lo que se evitaría la deformación plástica de la bombona durante su uso. Y, por tanto, la sobrepresión máxima será:

$$P = \sigma_{ciclo}\cdot t/R = (282 \text{ MPa})\cdot(0.01 \text{ m})/(0.5 \text{ m}) = 5.64 \text{ MPa}$$

Capítulo 17

Ejercicio resuelto 17.1

Demuestre que:

(a) A partir de la expresión de la *ley de Ohm* ($V = RI$) y la definición de σ, que dicha ley puede reescribirse como $\mathcal{J} = \sigma\mathcal{E}_0$, siendo $\mathcal{J}$ la densidad de corriente y $\mathcal{E}_0$, el campo eléctrico aplicado.

(b) La ley que cuantifica el *efecto Joule* ($P = I^2 R$), también puede expresarse como $P_V = \sigma\mathcal{E}_0^2$, siendo P la potencia eléctrica disipada y P_V, la potencia eléctrica disipada por unidad de volumen.

(a) Despejando I de la ley de Ohm:

$$I = V/R$$

Dividiendo ambos miembros por A,

$$\frac{I}{A} = \frac{V}{RA}$$

Y multiplicando y dividiendo en el segundo miembro por L, se llega rápidamente a la expresión buscada:

$$\frac{I}{A} = \left(\frac{L}{RA}\right)\frac{V}{L} \;\Rightarrow\; \mathcal{J} = \sigma\mathcal{E}_0$$

(b) Dividiendo entre el volumen, V_S, los dos miembros de la ecuación $P = I^2 R$ se obtiene

$$P_V = \frac{P}{V_S} = \frac{P}{AL} = \frac{I^2 R}{AL} = \frac{I^2\left(L/\sigma A\right)}{AL} = \frac{I^2}{\sigma A^2}$$

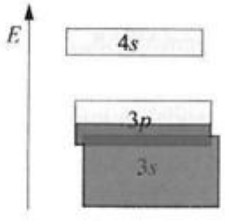
Y como $I = \mathcal{J}A = \sigma\mathcal{E}_0 A$

$$P_V = \frac{I^2}{\sigma A^2} = \frac{\sigma^2\mathcal{E}_0^2 A^2}{\sigma A^2} = \sigma\mathcal{E}_0^2$$

Ejercicio resuelto 17.2

A tenor del carácter conductor del aluminio, represente esquemáticamente su estructura de bandas.

La configuración electrónica de la capa de valencia del Al es $3s^2 3p^1$ ($4s$). El orbital $4s$, que se ha escrito entre paréntesis, representa la primera capa vacía, o lo que es lo mismo, el primer posible nivel excitado. Los niveles atómicos $3s$ y $3p$ están tan próximos que las bandas correspondientes en el sólido cristalino estarán solapadas, tal como muestra la figura:



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

De los datos proporcionados por el enunciado se deduce que σ_0 = 900 MPa (el valor de σ para N_f = 1, lo que coincide con la resistencia a tracción del material). Además, el enunciado nos dice que σ_0 = 450 MPa cuando $N_f = 10^6$. De aquí se desprende que $k = -75$. De este modo,

$$\sigma = 900 - 75 \cdot \log\left(N_f\right)$$

Y despejando

$$N_f = 10^{\frac{900-\sigma}{75}}$$

Aplicando esta fórmula a los distintos esfuerzos del enunciado (σ_1 = 575 MPa, σ_2 = 550 MPa, σ_3 = 500 MPa), se obtienen las siguientes vidas: N_{f1} = 21 544, N_{f2} = 46 416 y N_{f3} = 215 444. Aplicando ahora la regla de Palgrem-Miner, obtenemos:

$$\frac{10^4}{21\,544} + \frac{10^4}{46\,416} + \frac{x}{215\,444} = 1$$

de donde, despejando, se obtiene que $x = 6.9 \cdot 10^4$ ciclos.

Ejercicio resuelto 16.9

La vida frente a fatiga de una pieza obedece la *ley de Basquin* con α = 0.10. Cuando la pieza está sometida a un esfuerzo cíclico senoidal de 100 MPa de amplitud (esto es, un intervalo de esfuerzo de 200 MPa) y de valor medio nulo, su vida frente a fatiga es de $3 \cdot 10^5$ ciclos. Calcule cuál será la vida frente a fatiga de dicha pieza si la amplitud de esfuerzo se aumenta hasta los 120 MPa.

De acuerdo con la *ley de Basquin*, Expresión (16.29), se cumple que $\Delta\sigma \cdot N_f^{\alpha} = constante$, por lo que $\Delta\sigma_1 \cdot N_{f1}^{\alpha} = \Delta\sigma_2 \cdot N_{f2}^{\alpha}$, y en consecuencia:

$$N_{f2} = N_{f1}\left(\frac{\Delta\sigma_1}{\Delta\sigma_2}\right)^{\frac{1}{\alpha}} = 3 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{200}{240}\right)^{10} = 48\,452 \text{ ciclos}$$

Esto representa una disminución del 84 % de la vida frente a fatiga para un aumento de solo el 20 % en la amplitud de esfuerzo.

Ejercicio resuelto 16.10

Una bombona cilíndrica de acero de pared delgada (radio R = 50 cm y espesor de pared t =10 mm) se emplea para almacenamiento de gas. El llenado y vaciado periódico la somete a presiones P variables, siendo el esfuerzo máximo alcanzado en la pared igual a PR/t. Cuando la bombona está llena, la sobrepresión es de 10 MPa y, en la prueba de resistencia previa (que fue superada), se sometió a una presión de 15 MPa.

(a) Determine el número de veces que la bombona puede volver a llenarse sin que se rompa por propagación catastrófica de una grieta superficial.

(b) Basándose en el criterio de diseño de *fuga antes que rotura*, razone si será seguro operar la bombona a presiones de 10 MPa e indique cuál es la presión máxima a la que podría operar esta bombona.

Datos: Propiedades del acero: σ_{LE} = 800 MPa y K_{Ic} = 50 MPa·m$^{\frac{1}{2}}$. Parámetros de la ley de Paris del acero: $A = 2 \cdot 10^{-12}$ y p = 4 (con σ en MPa y ℓ en m).

(a) Determinemos en primer lugar el esfuerzo al que se ve sometida la pared de la bombona tanto en los ciclos de carga como en la prueba previa que se le realizó:

$$\sigma_{ciclo} = PR/t = (10 \text{ MPa}) \cdot (0.5 \text{ m})/(0.01 \text{ m}) = 500 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{prueba} = PR/t = (15 \text{ MPa}) \cdot (0.5 \text{ m})/(0.01 \text{ m}) = 750 \text{ MPa}$$

Comenzando con la prueba de carga previa, puede calcularse el tamaño de grieta máximo que pudo producirse en la pared de la bombona en dicha prueba, ya que la prueba fue superada. Así, y de acuerdo a la Expresión (16.10):

$$K_{Ic} = \sigma\sqrt{\pi\ell^*} \Rightarrow 50 = (750 \text{ MPa})\sqrt{\pi\ell_1} \Rightarrow$$
$$\Rightarrow \ell_1 = 0.00142 \text{ m}$$

También puede calcularse la grieta de tamaño máximo que soportará la bombona en los ciclos de carga para no romperse. Así:

$$50 = (500 \text{ MPa})\sqrt{\pi\ell_2} \Rightarrow \ell_2 = 0.00318 \text{ m}$$

Finalmente, el número de ciclos que soportará la bombona vendrá determinado por el avance de la grieta desde el posible tamaño inicial hasta el que produce la rotura de la misma. Así, empleando la ley de Paris que proporciona el enunciado:

$$d\ell/dN = 2 \cdot 10^{-12}\left(\Delta K\right)^4$$

donde, de acuerdo con la Expresión (16.22)

$$\Delta K = \Delta\sigma\sqrt{\pi\ell}$$

De modo que podemos escribir:

$$d\ell/dN = 2\cdot 10^{-12}\left(\Delta\sigma\sqrt{\pi\ell}\right)^4 = 2\cdot 10^{-12}\left(\Delta\sigma\right)^4\left(\pi\ell\right)^2$$

Y de aquí, reordenando e integrando entre los límites propuestos se obtiene que:

$$\int_0^N dN = \frac{1}{2\cdot 10^{-12}\pi^2\left(\Delta\sigma\right)^4}\int_{\ell_1}^{\ell_2}\frac{d\ell}{\ell^2}$$

de donde:

$$N = \frac{1}{2\cdot 10^{-12}\pi^2\left(\Delta\sigma\right)^4}\left(\frac{1}{\ell_2}-\frac{1}{\ell_1}\right) =$$

$$= \frac{1}{2\cdot 10^{-12}\pi^2\left(500\right)^4}\left(\frac{1}{0.00142}-\frac{1}{0.00318}\right) = 318 \text{ ciclos}$$

(b) El cumplimiento del mencionado criterio de fuga antes que rotura supone que debe ser posible que una grieta llegue a atravesar la pared de la bombona, originando por tanto inicialmente una pequeña fuga, antes de que esa misma grieta provoque la rotura frágil del material. Dado que la rotura catastrófica se produciría para una grieta de 3.18 mm, valor menor que el espesor de la pared, el criterio de seguridad no se cumple.
Para que así fuese, la grieta crítica debería ser como mínimo de 10 mm, para lo cual el esfuerzo soportado en la pared debería ser:

$$50 = \sigma\sqrt{\pi 0.01} \;\Rightarrow\; \sigma = 282 \text{ MPa}$$

Puede comprobar que este valor es menor que el límite elástico del material proporcionado en el enunciado, de 800 MPa, con lo que se evitaría la deformación plástica de la bombona durante su uso. Y, por tanto, la sobrepresión máxima será:

$$P = \sigma_{ciclo}\cdot t/R = (282 \text{ MPa})\cdot(0.01 \text{ m})/(0.5 \text{ m}) = 5.64 \text{ MPa}$$

Capítulo 17

Ejercicio resuelto 17.1

Demuestre que:

(a) A partir de la expresión de la *ley de Ohm* ($V = RI$) y la definición de σ, que dicha ley puede reescribirse como $\mathcal{J} = \sigma\mathcal{E}_0$, siendo $\mathcal{J}$ la densidad de corriente y $\mathcal{E}_0$, el campo eléctrico aplicado.

(b) La ley que cuantifica el *efecto Joule* ($P = I^2 R$), también puede expresarse como $P_V = \sigma\mathcal{E}_0^2$, siendo P la potencia eléctrica disipada y P_V, la potencia eléctrica disipada por unidad de volumen.

(a) Despejando I de la ley de Ohm:

$$I = V/R$$

Dividiendo ambos miembros por A,

$$\frac{I}{A} = \frac{V}{RA}$$

Y multiplicando y dividiendo en el segundo miembro por L, se llega rápidamente a la expresión buscada:

$$\frac{I}{A} = \left(\frac{L}{RA}\right)\frac{V}{L} \;\Rightarrow\; \mathcal{J} = \sigma\mathcal{E}_0$$

(b) Dividiendo entre el volumen, V_S, los dos miembros de la ecuación $P = I^2 R$ se obtiene

$$P_V = \frac{P}{V_S} = \frac{P}{AL} = \frac{I^2 R}{AL} = \frac{I^2\left(L/\sigma A\right)}{AL} = \frac{I^2}{\sigma A^2}$$

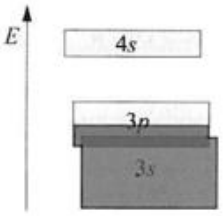
Y como $I = \mathcal{J}A = \sigma\mathcal{E}_0 A$

$$P_V = \frac{I^2}{\sigma A^2} = \frac{\sigma^2\mathcal{E}_0^2 A^2}{\sigma A^2} = \sigma\mathcal{E}_0^2$$

Ejercicio resuelto 17.2

A tenor del carácter conductor del aluminio, represente esquemáticamente su estructura de bandas.

La configuración electrónica de la capa de valencia del Al es $3s^2 3p^1$ ($4s$). El orbital $4s$, que se ha escrito entre paréntesis, representa la primera capa vacía, o lo que es lo mismo, el primer posible nivel excitado. Los niveles atómicos $3s$ y $3p$ están tan próximos que las bandas correspondientes en el sólido cristalino estarán solapadas, tal como muestra la figura:



© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

La banda 4s no influye nada en el comportamiento eléctrico del material, pero sí tiene gran trascendencia el solape entre las dos bandas inferiores (las bandas 3s y 3p). Estas dos bandas podrían albergar un total de $2N + 6N$ electrones (siendo N el número de átomos en el cristal). De estos $8N$ estados, solo estarán ocupados $3N$, ya que cada átomo aporta 3 electrones de valencia; quedarán, por tanto, otros $5N$ libres que favorecerán la movilidad de los electrones presentes. El material será, por tanto, un buen conductor.

Ejercicio resuelto 17.3

Por un alambre de cobre de 2 mm de diámetro, circula una intensidad de corriente de 1.5 A. Determine cuál será la velocidad de arrastre de los electrones libres.
Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol y δ(Cu) = 8.92 g/cm³.

La densidad de corriente se calcula como:

$$\mathcal{J} = \frac{I}{A} = \frac{1.5\,\mathrm{A}}{\pi(1\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m})^2} = 4.78\cdot 10^5\,\mathrm{A\cdot m^{-2}}$$

A partir de la Expresión (17.9), según la cual $\mathcal{J} = env_d$, conocidos $\mathcal{J}$ y n podremos despejar el valor de v_d. Calculemos primeramente el valor de n, para lo que necesitamos la concentración de átomos en el Cu:

$$[Cu] = 8.92\,\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm^3}}\cdot\left(\frac{100\,\mathrm{cm}}{1\,\mathrm{m}}\right)^3\cdot\frac{1\ mol}{63.55\,\mathrm{g}}\cdot\frac{N_A\ átomos}{1\ mol} =$$

$$= 8.46\cdot 10^{28}\ átomos\cdot\mathrm{m^{-3}}$$

Dado que, por tener valencia 1, cada átomo de cobre aporta un electrón de valencia, la concentración de los electrones de valencia se calculará como:

$$n = (1\ electrón/átomo)\cdot([Cu]\,átomos/\mathrm{m^3}) =$$

$$= 8.46\cdot 10^{28}\ electrones\cdot\mathrm{m^{-3}}$$

Por tanto, de la Expresión (17.9),

$$v_d = \frac{\mathcal{J}}{en} = \frac{(4.78\cdot 10^5\,\mathrm{A\cdot m^{-2}})}{(1.6\cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}/elect.)\cdot(8.46\cdot 10^{28}\,elect.\cdot\mathrm{m^{-3}})} =$$

$$= 3.53\cdot 10^{-5}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}} \approx 12.7\ \mathrm{cm}/h$$

Este valor tan bajo despierta inmediatamente una duda: si los electrones se desplazan a tan baja velocidad, ¿por qué los efectos eléctricos parecen ocurrir inmediatamente cuando se cierra un interruptor? La aparente paradoja proviene de no distinguir entre la velocidad de arrastre de los electrones y la velocidad a la que viaja la perturbación eléctrica a lo largo de los cables, que es aproximadamente la de la luz. La situación es bastante similar a cuando se abre el grifo de una manguera repleta de agua; una onda de presión viaja a través del agua contenida a la velocidad del sonido (en el agua). Sin embargo, la velocidad neta con la que son arrastradas las moléculas del agua —y que se podría determinarse añadiendo, quizá, un colorante— es bastante menor.

Ejercicio resuelto 17.4

Se dispone de una cinta metálica de anchura 2 cm y espesor 0.1 cm por la que circula una corriente eléctrica de intensidad I = 20 A. Cuando la cinta se sitúa en el seno de un campo magnético uniforme de intensidad $\mathcal{B}_0$ = 2.5 T (teslas) y perpendicular a la cinta, la tensión de Hall medida es de -3.7 μV. Calcule:

(a) La velocidad media de arrastre de los electrones.

(b) La concentración de electrones del metal.

(c) La valencia del metal sabiendo que su concentración atómica es de $8.46\cdot 10^{28}$ átomos·m⁻³.

Dato: $e = 1.6\cdot 10^{-19}$C.

Calculemos primeramente la sección transversal de la cinta:

$$A = (2\cdot 10^{-2}\,\mathrm{m})\cdot(0.1\cdot 10^{-2}\,\mathrm{m}) = 2\cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^2}$$

(a) Sabemos que $\mathcal{J} = I/A = env_d$ despejando, $v_d = I/(enA)$. Por otro lado,

$$V_H = \frac{I\mathcal{B}_0}{qnd} = \frac{I\mathcal{B}_0}{-end} = \frac{A\mathcal{B}_0}{-d}\cdot\frac{I}{enA} = \frac{A\mathcal{B}_0}{-d}v_d$$

de donde, despejando de nuevo

$$v_d = \frac{-V_H d}{A\mathcal{B}_0} = \frac{(+3.7\cdot 10^{-6}\,\mathrm{V})\cdot(0.1\cdot 10^{-2}\,\mathrm{m})}{(2.5\cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^2})\cdot(2.5\,\mathrm{T})} = 7.4\cdot 10^{-5}\ \mathrm{m/s}$$

Las unidades resultantes de m/s requieren una aclaración: 1 tesla (T) equivale a 1 N·s·C⁻¹·m⁻². De este modo, en la expresión anterior la manipulación de las unidades es la siguiente

$$\frac{\mathrm{V\cdot m}}{\mathrm{T\cdot m^2}} = \frac{\mathrm{V\cdot m\cdot C\cdot m}}{\mathrm{N\cdot s\cdot m^2}} = \frac{\mathrm{V\cdot C}}{\mathrm{m}}\cdot\frac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{N\cdot s\cdot m}} = \mathrm{N}\cdot\frac{\mathrm{m^2}}{\mathrm{N\cdot s\cdot m}} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$$

(b) El cálculo de la concentración de electrones es directo a partir de la expresión anterior $v_d = I/(enA)$. Despejando, obtenemos:

$$n = \frac{I}{ev_d A} = \frac{(20\,\text{A})}{(1.6\cdot10^{-19}\,\text{C})\cdot(7.4\cdot10^{-5}\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1})\cdot(2\cdot10^{-5}\,\text{m}^2)} =$$

$$= 8.45\cdot10^{28}\,e/\text{m}^3$$

(c) El valor obtenido coincide muy bien con la concentración atómica del metal, lo que quiere decir que su valencia ha de ser 1, es decir, cada átomo aporta un único electrón libre.

Ejercicio resuelto 17.5

Demuestre a partir de la *función de distribución de Fermi-Dirac*, que la energía de Fermi puede definirse como «la energía para la cual la probabilidad de ocupación es ½, independientemente del valor de la temperatura».

En efecto, la Expresión (17.16) puede reescribirse como:

$$1/f(E) - 1 = \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$$

tomando ahora logaritmo neperiano se obtiene:

$$k_B T\cdot\ln\left(1/f(E) - 1\right) = E - E_F$$

Imponiendo que para cierta energía E, $f(E) = \frac{1}{2}$, entonces

$$E - E_F = k_B T\cdot\ln(2-1) = k_B T\cdot 0 = 0$$

por lo que $E = E_F$, sea cual sea el valor de T.

Ejercicio resuelto 17.6

Calcule el recorrido libre medio, ℓ, y la velocidad de los portadores de corriente a temperatura ambiente (300K) para una muestra de cobre expuesta a un campo eléctrico de 10^4 V/m, sabiendo que su resistividad a esta temperatura es de $2\cdot10^{-8}$ Ω·m y que la distancia interatómica es de 0.25 nm. Efectúe el cálculo según (a) el modelo clásico de Drude y (b) el modelo cuántico.
Datos: $n = 8.46\cdot10^{28}$ *electrones*/m³, $E_F = 1.12\cdot10^{-18}$ J, $m_e = 9.11\cdot10^{-31}$ kg y $e = 1.6\cdot10^{-19}$ C.

De acuerdo con la Tabla 17.2, para el Cu $m_e^*/m_e = 1.01$, por lo que podemos considerar $m_e^* = m_e$. De este modo, tanto para el modelo de Drude como para el modelo de bandas:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{e^2 n\tau}{m_e}$$

(a) Según el *modelo de Drude clásico*, el tiempo de relajación se calcula como $\tau = \ell/v_T$, siendo $v_T = \sqrt{3k_B T/m_e} = 1.17\cdot10^5$ m/s. Sustituyendo la expresión de τ en la de σ, y despejando ℓ, obtenemos

$$\ell = \frac{m_e v_T}{e^2 n\rho} = \frac{(9.11\cdot10^{-31}\,\text{kg})\cdot(1.17\cdot10^5\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{(1.6\cdot10^{-19}\,\text{C})^2\cdot(8.46\cdot10^{28}\,\text{m}^{-3})\cdot(2\cdot10^{-8}\,\Omega\cdot\text{m})} =$$

$$= 2.46\cdot10^{-9}\,\text{m}$$

Esta distancia representa unos 10 espaciados interatómicos. En el contexto del modelo original de Drude, esta cifra resulta inusitadamente alta si se tiene en cuenta lo próximos que están los átomos en los empaquetamientos compactostípicos de los metales. Dado que los iones están muy próximos unos de otros, ¿cómo es posible que los electrones puedan recorrer 10 espaciados atómicos sin colisionar con ningún ion? ¿Resolverán esta dificultad las correcciones cuánticas?

La velocidad de los portadores de corriente es la velocidad de arrastre, v_d:

$$v_d = \frac{e\tau\mathcal{E}_0}{m_e} = \frac{e\ell\mathcal{E}_0}{m_e v_T} =$$

$$= \frac{(1.6\cdot10^{-19}\,\text{C})\cdot(2.46\cdot10^{-9}\,\text{m})\cdot(10^4\,\text{V/m})}{(9.11\cdot10^{-31}\,\text{kg})\cdot(1.17\cdot10^5\,\text{m/s})} = 36.93\,\text{m/s}$$

(b) Según el *modelo cuántico*, el tiempo de relajación se calcula ahora como $\tau = \ell/v_F$, siendo $v_F = \sqrt{2E_F/m_e} = 1.17\cdot10^6$ m/s⁻¹. Sustituyendo esta expresión de τ en la de σ, y despejando ℓ, obtenemos

$$\ell = \frac{m_e v_F}{e^2 n\rho} = \frac{(9.11\cdot10^{-31}\,\text{kg})\cdot(1.57\cdot10^6\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{(1.6\cdot10^{-19}\,\text{C})^2\cdot(8.46\cdot10^{28}\,\text{m}^{-3})\cdot(2\cdot10^{-8}\,\Omega\cdot\text{m})} =$$

$$= 3.30\cdot10^{-8}\,\text{m}$$

distancia que representa unos 132 espaciados interatómicos (una cifra mayor que en el caso anterior). Sin embargo, en el contexto del modelo cuántico esto no supone ningún problema: los iones no actúan como centros dispersores de los electrones por el hecho de estar allí; es la vibración de estos iones, que continuamente los desubica, lo que los vuelve ineludibles para los electrones. Esta no era la idea original de Drude y constituyeuno de susprincipales puntos débiles.

La velocidad de los portadores de corriente es ahora la velocidad de Fermi, v_F, igual a $1.57\cdot10^6$ m·s⁻¹, que es aproximadamente 42 513 veces mayor que v_d. Precisa-

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

mente, el inverso de esta cantidad nos da la fracción de electrones que verdaderamente participan en la conducción: $1/42\,513 = 2.35 \cdot 10^{-5} = 0.00235\,\%$.

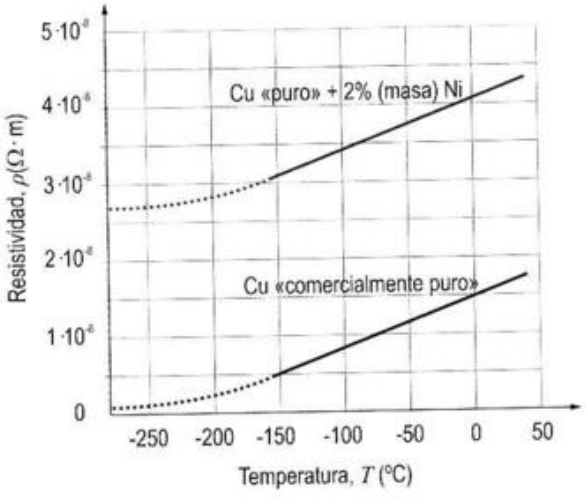
Ejercicio resuelto 17.7

Se ha investigado la influencia de la temperatura en la resistividad eléctrica de soluciones sólidas de Cu-Ni, y se han obtenido las curvas mostradas en la gráfica. Utilizando exclusivamente los datos de lectura directa en las curvas de la figura, determine la resistividad eléctrica de la solución sólida de Cu con un 2.5 % (masa) de Ni, a la temperatura de 75 °C.

Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol y M(Ni) = 58.69 g/mol.

Consideraciones:

- **Suponga que la resistividad varía linealmente con la temperatura desde -150 °C en adelante.**
- **Bajo la designación Cu «comercialmente puro», se entiende un cobre de alta pureza con cierta cantidad de impureza residual.**
- **Bajo la designación de Cu «puro» se entiende un cobre del 100 % de pureza.**



Sabemos que la resistividad eléctrica de una solución sólida (ρ_{SS}) posee dos contribuciones: la debida a la temperatura (ρ_T) y la debida a la presencia de impurezas (ρ_I), de modo que: $\rho_{SS} = \rho_T + \rho_I$.

La contribución debida a la temperatura puede extraerse de la curva inferior de la gráfica; basta restarle a toda ella la resistividad residual existente en el cero absoluto (-273 °C) y que solo puede ser debida a la presencia de impureza residual puesto que la contribución térmica a dicha temperatura es nula. Esta resistividad residual vale (ver gráfica) $0.1 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$.

La ecuación de la recta del tramo rectilíneo de la curva del Cu «comercialmente puro» puede calcularse sabiendo que pasa por los puntos (–150, $0.5 \cdot 10^{-8}$) y (0, $1.5 \cdot 10^{-8}$). Dicha ecuación resulta ser:

$$\rho_{cp}(T) = 6.67 \cdot 10^{-11}\,\Omega \cdot \mathrm{m} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1} \cdot T + 1.5 \cdot 10^{-8}\,\Omega \cdot \mathrm{m}$$

Por lo que la contribución térmica (ρ_T), en el tramo rectilíneo, se obtendrá restando a la expresión anterior el valor de la resistividad residual, de lo que resulta:

$$\rho_T(T) = 6.67 \cdot 10^{-11}\,\Omega \cdot \mathrm{m} \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1} \cdot T + 1.4 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$$

La contribución debida a las impurezas se calcula a través de la expresión $\rho_I = kx_i$, siendo x_i la fracción atómica de impurezas y k una constante por determinar. El valor de k puede calcularse a partir de la curva superior de la figura.

Primeramente, es necesario convertir el dato del 2 % en masa a fracción atómica. Este porcentaje significa que de cada 100 g de S.S., 98 g serán de Cu y 2 g serán de Ni. Las fracciones molares correspondientes (que son idénticas a las fracciones atómicas) se calcularán, pues:

$$n_{Ni} = 2\,\mathrm{g} \cdot \frac{1\,mol}{58.69\,\mathrm{g}} = 0.034\ moles$$

$$n_{Cu} = 98\,\mathrm{g} \cdot \frac{1\,mol}{63.55\,\mathrm{g}} = 1.542\ moles$$

de donde,

$$x_i = \frac{n_{Ni}}{n_{Ni} + n_{Cu}} = \frac{0.034}{0.034 + 1.542} = 0.022$$

En segundo lugar, para la S.S. con el 2 % en masa de Ni, la resistividad a la temperatura de,por ejemplo, 0 °C vale (leemos de la gráfica): $4.1 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$, y como a dicha temperatura la contribución térmica vale $1.4 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$, tendremos que:

$$\rho_I = \left(4.1 \cdot 10^{-8} - 1.4 \cdot 10^{-8}\right)\Omega \cdot \mathrm{m} = 2.7 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$$

Conocidos estos valores, podemos calcular la constante k:

$$2.7 \cdot 10^{-8}\ \Omega \cdot \mathrm{m} = k \cdot 0.022$$

de donde $k = 1.227 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot \mathrm{m}$.

Puede abordarse ahora el cálculo solicitado en el enunciado. Dado que $n_{Ni} = 2.5/58.69 = 0.043$ moles y $n_{Cu} = 97.5/63.55 = 1.534$ moles, entonces $x_i = 0.043/(0.043 + 1.534) = 0.027$. Con todo,

© Ediciones Paraninfo

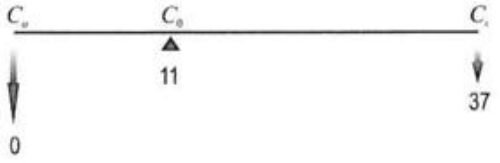
$$\rho_{SS(2.5\%Ni,75^{\circ}C)} = (1.227\cdot 10^{-6}\,\Omega\cdot m)\cdot(0.027) +$$
$$+(6.67\cdot 10^{-11}\,\Omega\cdot m\cdot {}^{\circ}C^{-1})\cdot(75^{\circ}C^{-1}) + (1.4\cdot 10^{-8}\,\Omega\cdot m) =$$
$$= 5.21\cdot 10^{-8}\,\Omega\cdot m$$

Ejercicio resuelto 17.8

Un bronce tiene una composición, en masa, de 89 % Cu y 11 % Sn y contiene dos fases a temperatura ambiente: una fase α, que es cobre con una muy pequeña cantidad (≈ 0) de estaño en solución sólida, y una fase ε, que consiste en aproximadamente un 37 % en masa de Sn. Calcule la conductividad de esta aleación teniendo en cuenta los datos de la siguiente tabla:

Fase	Resistividad (Ω·m)	Densidad (g/cm³)
α	$1.88\cdot 10^{-8}$	8.92
ε	$5.32\cdot 10^{-7}$	8.43

Sabemos que la resistividad de una aleación se puede calcular como $\rho = \phi_\alpha\rho_\alpha + \phi_\varepsilon\rho_\varepsilon$, siendo ϕ_α y ϕ_ε, la fracción volumétrica de cada fase. Calcularemos primeramente las fracciones másicas de ambas fases, para luego convertirlas en fracciones volumétricas. De acuerdo con la regla de la palanca, para la aleación de composición $C_0 = 11\,\%$ de Sn:



$$f_\alpha = \frac{C_\varepsilon - C_0}{C_\varepsilon - C_\alpha} = \frac{37-11}{37-0} = 0.703$$

$$f_\varepsilon = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\varepsilon - C_\alpha} = \frac{11-0}{37-0} = 0.297$$

Para convertir estas fracciones másicas en volumétricas, razonaremos del modo siguiente: 100 g de aleación contienen 70.3 g de α y 29.7 g de ε. Así:

$$V_\alpha = 70.3\,g\cdot\frac{1\,cm^3}{8.92\,g} = 7.88\,cm^3$$

$$V_\varepsilon = 29.7\,g\cdot\frac{1\,cm^3}{8.43\,g} = 3.52\,cm^3$$

por lo que

$$\phi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\varepsilon} = \frac{7.88}{7.88+3.52} = 0.691$$

$$\phi_\varepsilon = \frac{V_\varepsilon}{V_\alpha + V_\varepsilon} = \frac{3.52}{7.88+3.52} = 0.309$$

Utilizando la ecuación de la resistividad de una aleación

$$\rho = \phi_\alpha\rho_\alpha + \phi_\varepsilon\rho_\varepsilon = (1.88\cdot 10^{-8}\,\Omega\cdot m)\cdot(0.691) +$$
$$+(5.32\cdot 10^{-7}\,\Omega\cdot m)\cdot(0.309) = 1.77\cdot 10^{-7}\,\Omega\cdot m$$

Por lo que, finalmente, la conductividad será:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = 5.65\cdot 10^{6}\,(\Omega\cdot m)^{-1}$$

Ejercicio resuelto 17.9

En la *ecuación de Richardson-Dushman*, el valor del coeficiente A para el wolframio es de $6.0\cdot 10^5$ A/(m·K)² y el trabajo de extracción es de 4.5 eV.

(a) Para un cátodo cilíndrico de 0.03 cm de diámetro y de 2 cm de largo, determine cuál es la intensidad de corriente de emisión máxima a 2 500 K.

(b) Si el cátodo es de W-Torio, ϕ = 2.7 eV, calcule qué temperatura debería usarse aproximadamente para obtener la misma emisión que con el cátodo de W ordinario a 2 500 K.

Datos: $e = 1.6\cdot 10^{-19}$C y $k_B = 1.38\cdot 10^{-23}$ J/K.

(a) El área de la superficie externa del filamento (despreciando las bases del mismo) valdrá:

$$S = \pi\cdot(0.03\cdot 10^{-2}\,m)\cdot(2\cdot 10^{-2}\,m) = 1.88\cdot 10^{-5}\,m^2$$

Por otro lado, el trabajo de extracción, expresado en J, será de:

$$\phi = (4.5\,eV)\cdot\frac{1.6\cdot 10^{-19}\,J}{1\,eV} = 7.2\cdot 10^{-19}\,J$$

A la temperatura de 2 500 K, la densidad de corriente que predice la ley de Richardson-Dushman resulta:

$$\mathcal{J}(2\,500\,K) =$$
$$= 6.0\cdot 10^{5}\,\frac{A}{m^2K^2}\cdot(2\,500\,K)^2\cdot\exp\left(\frac{-7.2\cdot 10^{-19}\,J}{1.38\cdot 10^{-23}\,J/K\cdot 2\,500\,K}\right) =$$
$$= 3\,239.62\,A/m^2$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Y por lo tanto,

$$I(2\,500\text{ K}) = \mathcal{J}\cdot S = 3\,239.62\,\frac{\text{A}}{\text{m}^2}\cdot 1.88\cdot 10^{-5}\text{ m}^2 = 0.061\text{ A}$$

(b) Suponemos que A sigue siendo la misma. El trabajo de extracción, expresado en J, será ahora de:

$$\phi = (2.7\text{ eV})\cdot\frac{1.6\cdot 10^{-19}\text{ J}}{1\text{ eV}} = 4.32\cdot 10^{-19}\text{ J}$$

entonces,

$$3\,239.62 = 6.0\cdot 10^5\cdot T^2\cdot\exp\left(-4.32\cdot 10^{-19}/(1.38\cdot 10^{-23}\,T\right)$$

de donde

$$5.399\cdot 10^{-3} = T^2\cdot\exp(-31\,304.34/T)$$

Resolviendo numéricamente (por ejemplo, usando la herramienta *Solver* de Microsoft Excel®), se obtiene $T = 1\,569.98$ K.

Ejercicio resuelto 17.10

El trabajo de extracción fotoeléctrico de la superficie del sodio metálico es 2.0 eV. Calcule:

(a) La velocidad máxima con la que son emitidos los electrones de una superficie de sodio cuando se ilumina con luz cuya longitud de onda es de 400 nm.

(b) La máxima longitud de onda, correspondiente a la frecuencia umbral, necesaria para que sean emitidos los electrones por la superficie metálica.

Datos: $h = 6.63\cdot 10^{-34}$ J·s, $m_e = 9.1\cdot 10^{-31}$ kg, $c = 3\cdot 10^8$ m/s y $e = 1.6\cdot 10^{-19}$ C.

(a) La longitud de onda de la luz incidente es: $\lambda = 400$ nm $= 4\cdot 10^{-7}$ m. Utilizaremos la ecuación de Einstein para calcular la velocidad, teniendo en cuenta que $\nu = c/\lambda$. De ese modo:

$$E_{Cmáx} = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{hc}{\lambda} - \phi$$

Y de aquí

$$v = \sqrt{\frac{2\left(\frac{hc}{\lambda} - \phi\right)}{m_e}} =$$

$$= \sqrt{\frac{2\cdot\left(\frac{(6.63\cdot 10^{-34}\text{ J·s})\cdot(3\cdot 10^8\text{ m/s})}{(4\cdot 10^{-7}\text{ m})} - (2.0\text{eV})\cdot(1.6\cdot 10^{-19}\text{ J/eV})\right)}{(9.1\cdot 10^{-31}\text{ kg})}} =$$

$$= 6.24\cdot 10^5\text{ m/s}$$

(b) La longitud de onda para la frecuencia umbral es la del fotón cuya energía coincide con el trabajo de extracción:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\phi} = \frac{(6.63\cdot 10^{-34})\cdot(3\cdot 10^8)}{(2.0\text{eV})\cdot(1.6\cdot 10^{-19}\text{ J/eV})} = 6.22\cdot 10^{-7}\text{ m}$$

Ejercicio resuelto 17.11

Calcule el valor del intervalo prohibido para el mercurio ($T_c = 4.2$ K) que predice la teoría BCS.
Datos: $e = 1.6\cdot 10^{-19}$ C y $k_B = 1.38\cdot 10^{-23}$ J/K.

Según la Expresión (17.43)

$$2\Delta_0 = 3.5\,k_B T_c = (3.5)\cdot(1.38\cdot 10^{-23}\text{ J/K})\cdot(4.2\text{ K}) \approx$$

$$\approx 2.03\cdot 10^{-22}\text{ J} \approx 1.27\text{ meV}$$

Capítulo 18

Ejercicio resuelto 18.1

Sabiendo que, a temperatura ambiente, la densidad del Si es de 2.33 g/cm³, su masa atómica es de 28.09 g/mol y $n_i \approx 10^{10}$ portadores/cm³, calcule la fracción de enlaces rotos a dicha temperatura.

Con los datos proporcionados, es fácil calcular el número de átomos/cm³:

$$[Si] = 2.33\,\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\cdot\frac{1\text{ mol}}{28.09\text{ g}}\cdot\frac{N_A\ \textit{átomos}}{1\text{ mol}} \approx 5\cdot 10^{22}\ \textit{átomos}/\text{cm}^3$$

por tanto, existirán

$$(4\ \textit{electrones}/\textit{átomo})\cdot(5\cdot 10^{22}\ \textit{átomos}/\text{cm}^3) =$$

$$= 2\cdot 10^{23}\ \textit{electrones}/\text{cm}^3$$

Como $n_i \approx 10^{10}$ portadores/cm³, el número de electrones de conducción será también igual a 10^{10} electrones/cm³ y, por tanto, la fracción de electrones libres será:

© Ediciones Paraninfo

$$f = \frac{10^{10}}{2\cdot 10^{23}} = \frac{1}{2\cdot 10^{13}}$$

o sea, en el silicio a temperatura ambiente, tan solo existirá un enlace roto por cada 10^{13} enlaces (téngase en cuenta, que cada enlace lo forman dos electrones de valencia).

Ejercicio resuelto 18.2

Determine cuál es la concentración de huecos en un semiconductor que contiene 10^{21} electrones de conducción por m³. Se sabe que el valor de la concentración de portadores intrínseca es igual a 10^{16} portadores/m³.

El enunciado nos dice que $n = 10^{21}$ m^{-3}. La concentración de huecos en este semiconductor extrínseco se puede calcular empleando la *ley de acción de masas*, Expresión (18.3), de modo que:

$$p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{\left(10^{16}\,\mathrm{m}^{-3}\right)^2}{10^{21}\,\mathrm{m}^{-3}} = 10^{11}\,\mathrm{m}^{-3}$$

Ejercicio resuelto 18.3

En una muestra de silicio dopado con átomos de fósforo: calcule cuál será la fracción de impurezas ionizadas a temperatura ambiente (300 K). Se sabe que los niveles debidos a las impurezas están situados a 45 meV por debajo del borde inferior de la BC y que el nivel de Fermi está situado a 0.97 eV, contados desde el borde superior de la BV.

Datos: E_{IP} = 1.12 eV y k_B = 8.617·10⁻⁵ eV/K.

De los datos del enunciado se desprende que, tomando como cero el borde superior de la banda de valencia, tendremos $E_d = 1.12 - 0.045 = 1.075$ eV, y, por otro lado, $E_F = 0.97$ eV. Con estos datos y de acuerdo con la Expresión (18.5a) el porcentaje de impurezas ionizadas puede calcularse como

$$F = 100\cdot\frac{N_d^+}{N_d} = 100\cdot\left[1+2\exp\left(\frac{E_F-E_d}{k_BT}\right)\right]^{-1} =$$

$$= 100\cdot\left[1+2\cdot\exp\left(\frac{(0.97\,\mathrm{eV})-(1.075\,\mathrm{eV})}{(8.617\cdot 10^{-5}\,\mathrm{eV/K})\cdot(300\,\mathrm{K})}\right)\right]^{-1}$$

$$= 96.67\ \%$$

Es decir, prácticamente la totalidad de las impurezas están ionizadas a temperatura ambiente.

Ejercicio resuelto 18.4

En una muestra de Si que ha sido dopada con 10^{20} átomos de boro por m³. Calcule: (a) La concentración de portadores a 300K. (b) La concentración de portadores a 470K:

Datos: n_i(300K) = 10^{16} portadores/m³ y n_i(470 K) = 10^{20} portadores/m³.

(a) El boro en el Si es una impurezaaceptora. Por lo tanto, $N_a = 10^{20}$ impurezas/m³. A 300 K, este valor es mucho mayor que n_i. Además, puesto que la concentración de impurezas donadoras N_d se ha omitido en el enunciado, supondremos que es nula, o, en cualquier caso, que $N_d \ll N_a$. En estas condiciones se pueden utilizar las ecuaciones simplificadas de la Tabla 18.4.

$$p = N_a = 10^{20}\ \text{huecos/m}^3$$

$$n = n_i^2/N_a = (10^{16})^2/10^{20} = 10^{12}\ \text{electrones/m}^3$$

(b) Puesto que ahora n_i es comparable a N_a se debe proceder según (18.9b):

$$p = \tfrac{1}{2}N_a + \sqrt{\tfrac{1}{4}N_a^2 + n_i^2} = 1\cdot 10^{20}\ \text{huecos/m}^3$$

$$n = n_i^2/p = (10^{20})^2/1\cdot 10^{20} = 1\cdot 10^{20}\ \text{electrones/m}^3$$

Ejercicio resuelto 18.5

Represente las curvas que describen la concentración de portadores en función de la temperatura para una muestra de silicio dopada con: (a) 10^{23} átomos de P/m³, y (b) 10^{23} átomos de B/m³.

Datos: E_{IP} = 1.12 eV, E_d = 1.081 eV y E_a = 0.045 eV.

Dado que el empleo de las Expresiones (18.4), (18.5), (18.9) y (18.12) se convierte en un proceso iterativo para poder resolver el problema planteado, se hace necesario implementar la resolución del problema con un algoritmo numérico adecuado. Para ello, supondremos que $E_V = 0$ y, por tanto, $E_C = E_{IP}$. Se trate de un semiconductor *tipo n* o *tipo p*, el proceso a seguir es el mismo:

1. Leer los parámetros físicos del material: E_{IP}, m_e^*/m_e, m_h^*/m_e, N_d, N_a, E_d, E_a y los numéricos: ε

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

2. Preparar los valores de arranque:

   Si $N_d > N_a \Rightarrow$ *tipo n* $\Rightarrow E_F = (E_d + E_{IP})/2$

   Si $N_d > N_a \Rightarrow$ *tipo p* $\Rightarrow E_F = E_a/2$

3. Se selecciona una temperatura:

   $T = T + \Delta T$

   $E_{FO} = E_F$ (E_{FO} es necesario para el control de convergencia)

4. Calcular el valor de n_i:

$$n_i = 4.829 \cdot 10^{15} \cdot \left(\frac{m_e^*}{m_e} \cdot \frac{m_h^*}{m_e} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{IP}}{2k_B T} \right)$$

5. Calcular los valores de N_d^+ y N_a^-:

$$N_d^+ = N_d \left[1 + 2\exp\left(\frac{E_F - E_d}{k_B T} \right) \right]^{-1}$$

$$N_a^- = N_a \left[1 + 4\exp\left(\frac{E_a - E_F}{k_B T} \right) \right]^{-1}$$

6. Se calculan las concentraciones de portadores:

   Si $N_d^+ > N_a^- \Rightarrow n = \frac{1}{2}(N_d^+ - N_a^-) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d^+ - N_a^-)^2 + n_i^2}$

   $p = n_i^2/n$

   Si $N_d^+ > N_a^- \Rightarrow p = -\frac{1}{2}(N_d^+ - N_a^-) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d^+ - N_a^-)^2 + n_i^2}$

   $n = n_i^2/p$

7. Se calculan los niveles de Fermi (intrínseco y extrínseco):

$$E_i = \frac{1}{2} E_{IP} + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$

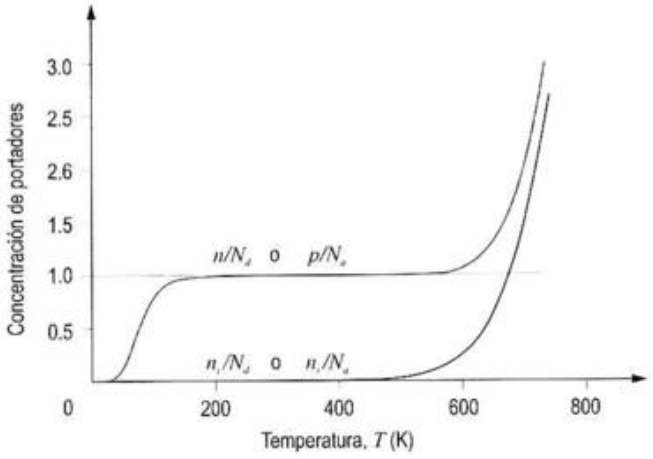
$$E_F = E_i + k_B T \ln(n/n_i)$$

8. Se calculan

   Si $|E_F - E_{F0}| < \varepsilon$ entonces se puede comenzar con otra temperatura (punto 3)

   Si $|E_F - E_{F0}| > \varepsilon$ entonces $E_{FO} = E_F$ y vuelve al punto 4

Este algoritmo ha sido implementado con ayuda de Microsoft VBA®. Una vez conocidas las concentraciones de portadores en función de la temperatura, podemos proceder a representar gráficamente las curvas que deseemos. En particular nos interesan las curvas n/N_d y n_i/N_d, por un lado, y p/N_a y n_i/N_a, por otro, que son las curvas que se muestran en la figura siguiente:



Ejercicio resuelto 18.6

Demuestre que N_d^+ y N_a^- tienden a 0 cuando $T \to 0$ y que tienden a N_d y N_a, respectivamente, a temperaturas muy altas.

En el caso de *impurezas donantes*, y a partir de la Expresión (18.5a):

- Cuando $T \to 0$, entonces (según la Figura 18.8) $E_F - E_d > 0$, por lo que

$$N_d^+ \to \frac{N_d}{1 + 2\exp(+\infty)} \to \frac{N_d}{1 + \infty} \to \frac{N_d}{\infty} \to 0$$

- Cuando $T \to \infty$, entonces (Figura 18.8) $E_F - E_d < 0$, por lo que

$$N_d^+ \to \frac{N_d}{1 + 2\exp(-\infty)} \to \frac{N_d}{1 + 0} \to \frac{N_d}{1} \to N_d$$

En el caso de *impurezas aceptoras*, considerando ahora la Expresión (18.5b):

- Cuando $T \to 0$, entonces $E_a - E_F > 0$, por lo que

$$N_a^- \to \frac{N_a}{1 + 4\exp(+\infty)} \to \frac{N_a}{1 + \infty} \to \frac{N_a}{\infty} \to 0$$

- Cuando $T \to \infty$, entonces $E_a - E_F < 0$, por lo que

$$N_a^- \to \frac{N_a}{1 + 4\exp(-\infty)} \to \frac{N_a}{1 + 0} \to \frac{N_a}{1} \to N_a$$

Ejercicio resuelto 18.7

Se ha encontrado que la movilidad de los portadores en el Silicio puede calcularse en función de la temperatura y del nivel de dopado ($N = N_a + N_d$) a través de las siguientes expresiones:

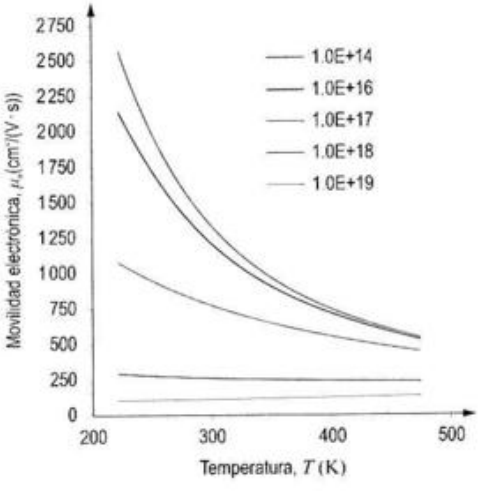
$$\mu_e(N,T) = 88\cdot\left(\frac{T}{300}\right)^{0.57} + \frac{7.8\cdot 10^8 T^{-2.33}}{1+6.983\cdot 10^{-18}\cdot N\cdot (T/300)^{-2.254}}\ \mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$$

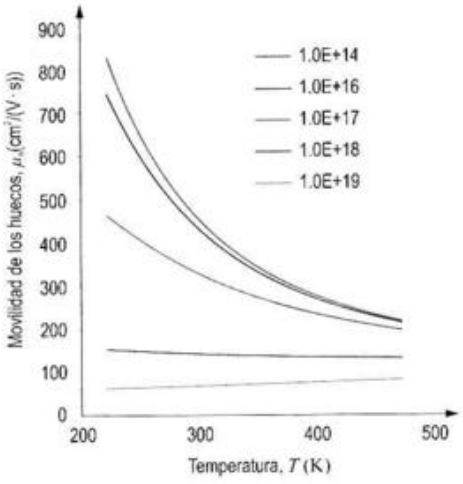
$$\mu_h(N,T) = 54.3\cdot\left(\frac{T}{300}\right)^{0.57} + \frac{1.35\cdot 10^8 T^{-2.23}}{1+3.745\cdot 10^{-18}\cdot N\cdot (T/300)^{-2.254}}\ \mathrm{cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}}$$

(a) Trace con una hoja de cálculo la familia de curvas que muestren la variación de la movilidad con la temperatura (entre -50 y 200 °C) para distintos grados de dopado (10^{14}, 10^{16}, 10^{17} 10^{18} y 10^{19} cm^{-3}) y ambos tipos de portadores.

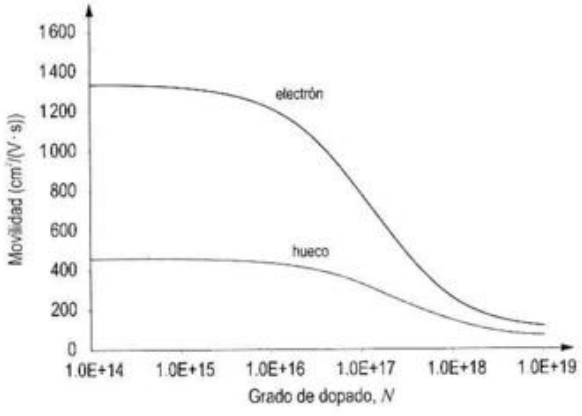
(b) Dibuje las curvas de variación de las movilidades de los dos portadores en función del grado de dopado, a temperatura ambiente.

(a) Haciendo uso de una hoja de cálculo y calculando a partir de las expresiones proporcionadas por el enunciado, es posible representar cómo varían las movilidades en función de la temperatura y del nivel de dopado.Comparandolas dos gráficas obtenidas, se observa que los valores de μ_e resultan mayores que los de μ_h. Además, como era de esperar, el aumento del grado de dopado disminuye la movilidad de ambos tipos de portadores.





(b)



Ejercicio resuelto 18.8

Se dispone de una muestra de silicio puro con forma de disco cilíndrico de 1 cm de radio y 0.1 cm de grosor. Calcule:

(a) La resistencia eléctrica de la muestra, en la dirección del eje del disco, a la temperatura de 300 K.

(b) La conductividad a la temperatura de 473 K.

(c) El número de átomos de Si por cada átomo de boro tras el dopado, si la muestra ha sido dopada con $1.4\cdot 10^{13}$ átomos de boro por cm^3. Indique en qué tipo de semiconductor se ha convertido.

(d) La resistividad eléctrica de la muestra dopada a la temperatura de 300 K.

Datos: n_i(300K) = $1\cdot 10^{16}$ m^{-3}, $e = 1.6\cdot 10^{-19}$C, $E_{IP} = 1.12$ eV, $\mu_e = 0.140$ m²/(V·s), $\mu_h = 0.048$ m²/(V·s), $k_B = 8.617\cdot 10^{-5}$ eV/K, M(Si) = 28.09 g/mol y δ(Si) = 2.33 g/cm³.

(a) Atendiendo a la definición de resistividad eléctrica dada en el Capítulo 17, podemos decir que: $R = \rho L/A$, siendo

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

A el área de la sección de la muestra y L, su espesor. Según el enunciado, $L = 0.001$ m, y A puede calcularse como $A = \pi(10^{-2}\ \text{m})^2 = 3.14\cdot10^{-4}\ \text{m}^2$, por lo tanto, $R = (3.183\ \text{m}^{-1})\rho = (3.183\ \text{m}^{-1})/\sigma$

Por otro lado, la conductividad del Si intrínseco puede calcularse de acuerdo a la Expresión (18.2) como:

$$\sigma = en_i(\mu_e + \mu_h) =$$
$$= (1.6\cdot10^{-19}\text{C})\cdot(1\cdot10^{16}\text{m}^{-3})\cdot(0.140+0.048)\ \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s}) =$$
$$= 3\cdot10^{-4}\text{C}\cdot(\text{m}\cdot\text{V}\cdot\text{s})^{-1} = 3\cdot10^{-4}\ (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$$

por lo que, la resistencia eléctrica de la muestra resultará

$$R = (3.18\ \text{m}^{-1})/\sigma = (3.18\ \text{m}^{-1})/(3\cdot10^{-4}\ (\Omega\cdot\text{m})^{-1}) =$$
$$= 10.57\cdot10^3\ \Omega = 10.57\ k\Omega$$

(b) Sabemos que la conductividad de un semiconductor intrínseco varía con la temperatura según la ley de la Expresión (18.14):

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_{IP}/(2k_BT))$$

Puesto que E_{IP} es conocido, podemos conocer el valor de σ_0 a partir del valor de la conductividad a 300 K calculado en el apartado anterior. A saber,

$$\sigma_0 = 3\cdot10^{-4}(\Omega\cdot\text{m})^{-1}\cdot\exp\left(\frac{(1.12\ \text{eV})}{2\cdot(8.617\cdot10^{-5}\ \text{eV/K})\cdot(300\ \text{K})}\right) =$$
$$= 7.67\cdot10^5\ (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$$

Ahora puede calcularse la conductividad a 473 K:

$$\sigma_{(473\text{K})} =$$
$$= 7.67\cdot10^5(\Omega\cdot\text{m})^{-1}\cdot\exp\left(\frac{-(1.12\ \text{eV})}{2\cdot(8.617\cdot10^{-5}\ \text{eV/K})\cdot(473\ \text{K})}\right) =$$
$$= 0.83\ (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$$

es decir, la conductividad ha pasado a ser 2766 veces mayor a 473 K que a 300 K.

(c) El boro es un elemento de grupo 13, por tanto será una impureza aceptora que convertirá al semiconductor extrínseco de *tipo p*, lo que significa que la concentración de portadores huecos es superior que la concentración de electrones de conducción. Desde el punto de vista del modelo de enlace:

La concentración de átomos de Si puede calcularse a partir de su densidad:

$$[\text{Si}] = \frac{2.33\ \text{g}}{\text{cm}^3}\cdot\frac{1\ \text{mol}}{28.09\ \text{g}}\cdot\frac{N_A\ \textit{átomos}}{1\ \text{mol}} = 5\cdot10^{22}\ \frac{\textit{átomos}\ \text{Si}}{\text{cm}^3}$$

Por otro lado, según el enunciado, se indica que $[\text{B}] = 1.4\cdot10^{13}$ *átomos* B/cm^3, por lo que,

$$f = \frac{[\text{Si}]}{[\text{B}]} = \frac{5\cdot10^{22}}{1.4\cdot10^{13}} = 3.57\cdot10^{19}\ \textit{átomos}\ \text{Si}/\textit{átomos}\ \text{B}$$

(d) Podemos suponer que a 300 K todas las impurezas están ionizadas y que, por lo tanto,

$$p \approx 1.4\cdot10^{13}\ \frac{\textit{hueco}}{\text{cm}^3}\cdot\frac{10^6\text{cm}^3}{1\ \text{m}^3} = 1.4\cdot10^{19}\ \textit{huecos}\cdot\text{m}^{-3}$$

y

$$n = \frac{n_i^2}{p} = \frac{(1\cdot10^{16}\text{m}^{-3})^2}{(1.4\cdot10^{19}\text{m}^{-3})} = 7.14\cdot10^{12}\ \textit{electrones}\cdot\text{m}^{-3}$$

Como resulta, además, que $p \gg n$, la conductividad se calculará como:

$$\sigma \approx ep\mu_h =$$
$$= (1.6\cdot10^{19}\text{C})\cdot(1.4\cdot10^{19}\ \text{m}^{-3})\cdot(0.048\ \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})) =$$
$$= 0.108\ (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$$

es decir, unas 360 veces mayor que la que tiene la muestra intrínseca a la misma temperatura. Finalmente, la resistividad, la inversa de la conductividad, será:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = 9.26\ \Omega\cdot\text{m}$$

Ejercicio resuelto 18.9

Una muestra de Si intrínseco se halla en equilibrio a la temperatura de 300 °C. Mediante un enfriamiento prácticamente «instantáneo», su temperatura se reduce hasta 250 °C. (a) Determine cuál será la concentración de portadores en exceso. (b) Estime, aproximadamente, cuándo terminará el régimen transitorio a la nueva temperatura. Datos: E_{IP}(Si) = 1.12 eV, m_e^*/m_e = 0.26, m_h^*/m_e = 0.39, $\tau_e = \tau_h$ = 250 μs, $e = 1.6\cdot10^{-19}$ C y $k_B = 8.617\cdot10^{-5}$ eV/K.

(a) Calculemos, primeramente, la concentración de portadores en equilibrio a las dos temperaturas reseñadas. Para ello haremos uso de la Expresión (18.4):

© Ediciones Paraninfo

$$n_i(573\,\mathrm{K}) = (4.829\cdot10^{21}\,\mathrm{K}^{-\frac{3}{2}}\cdot\mathrm{m}^{-3})\cdot(0.26\cdot0.39)^{\frac{3}{4}}\cdot$$

$$\cdot(573\,\mathrm{K})^{\frac{3}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{(1.12\,\mathrm{eV})}{(2)(8.617\cdot10^{-5}\,\mathrm{eV}\cdot\mathrm{K}^{-1})(573\,\mathrm{K})}\right)=$$

$$=1.41\cdot10^{20}\,\mathrm{m}^{-3}$$

$$n_i(523\,\mathrm{K}) = (4.829\cdot10^{21}\,\mathrm{K}^{-\frac{3}{2}}\cdot\mathrm{m}^{-3})\cdot(0.26\cdot0.39)^{\frac{3}{4}}\cdot$$

$$\cdot(523\,\mathrm{K})^{\frac{3}{2}}\cdot\exp\left(-\frac{(1.12\,\mathrm{eV})}{(2)(8.617\cdot10^{-5}\,\mathrm{eV}\cdot\mathrm{K}^{-1})(523\,\mathrm{K})}\right)=$$

$$=4.16\cdot10^{19}\,\mathrm{m}^{-3}$$

De este modo, justo después de haberse alcanzado la temperatura de 523 K, la *concentración de portadores en exceso* será la siguiente:

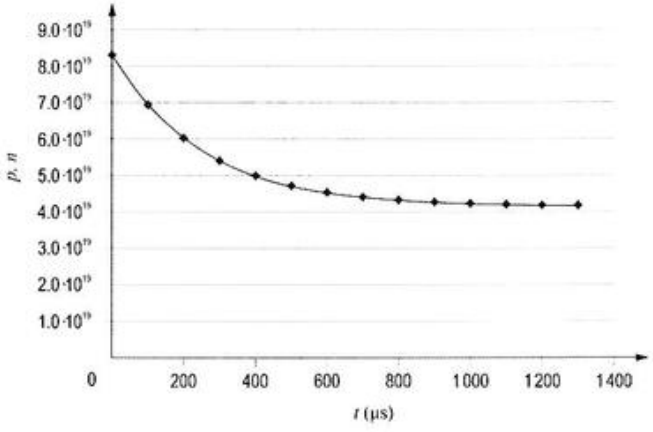
$$n^* = p^* = 1.41\cdot10^{20} - 4.16\cdot10^{19} = 9.94\cdot10^{19}\ \textit{portadores}\cdot\mathrm{m}^{-3}$$

(b) La evolución de la concentración con el tiempo vendrá dada por la Expresión (18.27):

$$n(t) = p(t) = 4.16\cdot10^{19}\left[1+\exp(-t/250)\right]$$

donde t se expresa en microsegundos. Podemos definir el tiempo necesario para alcanzar el valor de equilibrio, t_{eq}, como aquel para el que $t_{eq}/250 = 4.5$, de modo que la exponencial toma el valor de 0.01 y $n \approx n_o$; es decir, estaremos cerca del equilibrio. De este modo, $t_{eq} = 250 \cdot 4.5 = 1\,125$ µs.

Representando gráficamente se llega a la misma conclusión: al cabo de unos 1 100 µs, ya se habrá alcanzado prácticamente el régimen de equilibrio:



Ejercicio resuelto 18.10

Calcule para la aleación $GaP_{(0.3)}As_{(0.7)}$:
(a) El parámetro de red
(b) El intervalo prohibido
Datos: a(GaP) = 5.47Å, a(GaAs) = 5.67Å, E_{IP}(GaP) = 2.27 eV y E_{IP}(GaAs) = 1.42 eV.

En la aleación descrita existen 3 átomos de P y 7 átomos de As por cada 10 átomos de Ga.

$$GaP_{0.3}As_{0.7} = 0.3\cdot(GaP) + 0.7\cdot(GaAs)$$

Así pues, aplicando las Expresiones (18.29) y (18.30):

(a) $a = 0.3a(\mathrm{GaP}) + 0.7a(\mathrm{GaAs}) =$

$$= 0.3\cdot(5.47\ \text{Å}) + 0.7\cdot(5.67\ \text{Å}) = 5.61\ \text{Å}$$

(b) $E_{IP} = 0.3E_{IP}(\mathrm{GaP}) + 0.7E_{IP}(\mathrm{GaAs}) =$

$$= 0.3\cdot(5.47\ \text{Å}) + 0.7\cdot(5.67\ \text{Å}) = 5.61\ \text{Å}$$

Capítulo 19

Ejercicio resuelto 19.1

La rigidez dieléctrica del SiO_2 es de 700 kV/mm. Calcule el espesor mínimo que ha de tener una película de SiO_2 para que soporte una tensión de 5 V sin que llegue a producirse la ruptura dieléctrica.

Según la definición de la rigidez dieléctrica $\mathcal{E}_R = \Delta V/d$, y de aquí

$$d = \frac{\Delta V}{\mathcal{E}_R} = \frac{5\ \mathrm{V}}{7\cdot10^5\ \mathrm{V}\cdot\mathrm{mm}^{-1}} = 7.14\cdot10^{-6}\ \mathrm{mm} = 7.14\ \mathrm{nm}$$

Ejercicio resuelto 19.2

Calcule la conductividad debida al movimiento de los cationes Mg^{2+} en el MgO a la temperatura de 1 000 °C.
Datos: El MgO tiene la red cristalina del NaCl y su parámetro reticular es de 3.96 Å. Para el catión Mg^{2+}, $D_0 = 2.49\cdot10^{-5}$ m²/s y $Q = 3.30\cdot10^5$ J/mol. $R = 8.31$ J/(K·mol) y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Politécnica Universidad de Sevilla

En el MgO, el número de Mg^{2+} por celdilla es 4, así pues, la concentración de cationes Mg^{2+} será:

$$\left[Mg^{2+}\right] = \frac{4\ iones}{celdilla} \cdot \frac{1\ celdilla}{\left(3.96 \cdot 10^{-10}\ m\right)^3} = 6.44 \cdot 10^{28}\ iones/m^3$$

A la temperatura de 1 273 K, la difusividad del catión Mg^{2+} será de

$$D = (2.49 \cdot 10^{-5}\ m^2 \cdot s^{-1}) \cdot \exp\left[\frac{-(3.30 \cdot 10^5\ J \cdot mol^{-1}}{(8.31\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \cdot (1\,273\ K)}\right] =$$

$$= 7.05 \cdot 10^{-19}\ m^2 \cdot s^{-1}$$

Así pues, haciendo uso de la Expresión (19.4), se tendrá que

$$\sigma_i = \frac{n_i (z_i e)^2 D_i}{k_B T} =$$

$$= \left(6.44 \cdot 10^{28}\ iones/m^3\right) \cdot \left(2 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}\ C/ion\right)^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{\left(7.05 \cdot 10^{-19}\ m^2/s\right)}{\left(1.38 \cdot 10^{-23}\ J/K\right) \cdot \left(1273\ K\right)} = 2.65 \cdot 10^{-7}\ (\Omega \cdot m)^{-1}$$

donde el valor de k_B se ha obtenido teniendo en cuenta que

$$k_B = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31\ J \cdot (K \cdot mol)^{-1}}{6.022 \cdot 10^{23}\ át \cdot mol} = 1.38 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$$

Ejercicio resuelto 19.3

Considérese un condensador de placas plano-paralelas, con un área por placa de $2.5 \cdot 10^{-3}$ m² y una distancia de separación de 2 mm, al que se aplica una diferencia de potencial de 12 V. Si un material con una constante dieléctrica igual a 5.0 es colocado entre las placas, calcule:

(a) La capacidad del condensador, antes y después de intercalar el material dieléctrico.

(b) La carga almacenada en cada placa (antes y después).

(c) La polarización del material.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m y ε_r(aire) = 1.00059.

(a) De acuerdo con la Expresión (19.9), con aire entre las placas, la capacidad del condensador se calculará como:

$$C_0 = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} =$$

$$= (1.00059) \cdot (8.85 \cdot 10^{-12}\ F/m) \cdot \frac{(2.5 \cdot 10^{-3} m^2)}{(2 \cdot 10^{-3} m)} =$$

$$= 1.11 \cdot 10^{-11}\ F$$

siendo A el área de cada placa del condensador y d la distancia entre ellas.

Una vez intercalado el dieléctrico, la capacidad se calculará como:

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} = (5) \cdot (8.85 \cdot 10^{-12}\ F/m) \cdot \frac{(2.5 \cdot 10^{-3} m^2)}{(2 \cdot 10^{-3} m)} =$$

$$= 5.55 \cdot 10^{-11}\ F$$

(b) Sabemos, además, que la capacidad se define como el cociente entre la carga acumulada en cada placa y la tensión entre dichas placas. Cuando el condensador tiene aire entre las placas, la carga Q_0 se calculará como:

$$Q_0 = C_0 \cdot V_0 = (1.11 \cdot 10^{-11} F) \cdot (12\ V) = 1.33 \cdot 10^{-10} C.$$

Y con el material entre las placas (a partir del enunciado se entiende que la tensión aplicada no cambia, esto es, que $V = V_0$),

$$Q = C \cdot V = (5.55 \cdot 10^{-11} F) \cdot (12 V) = 6.65 \cdot 10^{-10} C$$

(c) Por último, según la Expresión (19.14a), la polarización se calculará como:

$$\mathcal{P} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) \frac{V}{d} = (8.85 \cdot 10^{-12} F/m) \cdot \left(1 - \frac{1}{5.0}\right) \cdot \frac{(12\ V)}{(2 \cdot 10^{-3} m)} =$$

$$= 4.25 \cdot 10^{-8}\ C/m^2$$

Ejercicio resuelto 19.4

Se coloca un bloque de un material aislante, de espesor 1 mm y constante dieléctrica 5.0, entre las placas de un condensador. Cuando se establece una diferencia de potencial de 100 V entre dichas placas, determine: (a) El valor del campo aplicado. (b) El campo macroscópico medio en el interior del dieléctrico. (c) El campo que actúa realmente sobre los átomos del dieléctrico.

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m

(a) El campo eléctrico aplicado se calculará sencillamente como:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{V}{d} = \frac{100\ V}{10^{-3} m} = 10^5\ V \cdot m^{-1}$$

© Ediciones Paraninfo

(b) El valor del campo macroscópico medio se calcula como:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_0}{\varepsilon_r} = \frac{10^5\ \mathrm{V\cdot m^{-1}}}{5} = 2\cdot 10^4\ \mathrm{V\cdot m^{-1}}$$

(c) Por último, el campo local que sentirá verdaderamente cada átomo del dieléctrico puede calcularse, de acuerdo con la Expresión (19.18b), como:

$$\mathcal{E}_{loc} = \frac{(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r}\mathcal{E}_0 = \frac{(5+2)}{3\cdot 5}\cdot(10^5\ \mathrm{V\cdot m^{-1}}) = 4.67\cdot 10^4\ \mathrm{V\cdot m^{-1}}$$

Ejercicio resuelto 19.5

A la presión de una atmósfera y a 0 °C, se ha determinado la constante dieléctrica del gas neón. Si el valor obtenido fue de 1.00013, calcule:

(a) El campo local que actúa sobre cada átomo.

(b) El radio atómico del Ne.

(c) La distancia que se habrá desplazado la nube electrónica, en promedio, respecto al centro del núcleo si el campo eléctrico aplicado es de 10^5 V/m.

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85\cdot 10^{-12}$ F/m y Número atómico del Ne = 10.

(a) El campo local se calcula, de acuerdo con la Expresión (19.18b), como

$$\mathcal{E}_{loc} = \frac{(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r}\mathcal{E}_0 = \frac{(1.00013+2)}{3\cdot 1.00013}\mathcal{E}_0 = 0.9999\,\mathcal{E}_0 \approx \mathcal{E}_0$$

Conforme a lo que habíamos dicho: para medios muy poco densos, el campo local es prácticamente idéntico al aplicado.

(b) El momento dipolar de cada átomo se calculará siguiendo las Expresiones (19.22) y (19.23), como

$$p_e = \alpha_e \mathcal{E}_{loc} = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \mathcal{E}_{loc} \approx 4\pi\varepsilon_0 R^3 \mathcal{E}_0$$

Como el momento dipolar de 1 mol de estos átomos será igual a $p_e N_A$, la polarización, o momento dipolar neto por unidad de volumen, se calculará dividiendo $p_e N_A$ entre el volumen molar. No es necesario calcular el volumen molar: todos los gases ocupan 22.4 L (= $22.4\cdot 10^{-3}$ m^3) en condiciones normales (y las mencionadas por el enunciado lo son). Así pues,

$$\mathcal{P}_e = \frac{p_e N_A}{V_m} = \frac{4\pi\varepsilon_0 R^3 N_A}{V_m}\mathcal{E}_0$$

Por otro lado, según la Expresión (19.14a), se tiene que $\mathcal{P} = \varepsilon_0 = (1 - 1/\varepsilon_r)\,\mathcal{E}_0$, e igualando obtenemos:

$$\frac{4\pi\varepsilon_0 R^3 N_A}{V_m}\mathcal{E}_0 = \varepsilon_0\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right)\mathcal{E}_0$$

de donde despejando R, se llega a:

$$R = \left[\frac{V_m(\varepsilon_r - 1)}{4\pi N_A \varepsilon_r}\right]^{\frac{1}{3}}$$

Sustituyendo valores, se obtiene:

$$R = \left[\frac{(22.4\cdot 10^{-3}\,\mathrm{m^3})\cdot(1.00013-1)}{(4\pi)(6.022\cdot 10^{23})\cdot(1.00013)}\right]^{\frac{1}{3}} = 7.273\cdot 10^{-11}\,\mathrm{m} = 0.73\ \text{Å}$$

(c) Como $\mathcal{E}_0 = 10^5$ V/m, el momento dipolar atómico será:

$$p_e = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \mathcal{E}_0 =$$
$$= (4\pi)\cdot(8.85\cdot 10^{-12}\,\mathrm{C\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}})\cdot(7.273\cdot 10^{-11}\,\mathrm{m})^3\cdot$$
$$\cdot(10^5\ \mathrm{V/m}) = 4.277\cdot 10^{-36}\,\mathrm{C\cdot m}$$

El Ne tiene de número atómico $N = 10$, así pues el momento dipolar será igual a

$$p_e = qd = (Ne)d$$

de modo que, igualando,

$$1.283\cdot 10^{-35}\,\mathrm{C\cdot m} = (10\cdot 1.6\cdot 10^{-19}\ \mathrm{C})d$$

de donde,

$$d = 8.019\cdot 10^{-18}\ \mathrm{m} = 8.019\cdot 10^{-8}\ \text{Å}$$

una cantidad verdaderamente pequeña, pero del orden de los desplazamientos típicos que produce la polarización.

Ejercicio resuelto 19.6

A temperatura ambiente, se ha medido la polarizabilidad de un cristal de CaO aplicando un campo eléctrico de baja frecuencia, estimándose en $5.78\cdot 10^{-40}$F·m^2. Sabiendo que las polarizabilidades electrónicas de los iones Ca^{2+} y O^{2-} son $1.85\cdot 10^{-40}$ y $1.46\cdot 10^{-40}$ F·m^2, respectivamente, y que sus respectivos radios iónicos son iguales a 1 y 1.4 Å, estime el valor del coeficiente $\bar{n}$ del potencial de repulsión del enlace iónico presente en dicho cristal.

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85\cdot 10^{-12}$ F/m

© Ediciones Paraninfo

© Ediciones Paraninfo

La polarizabilidad total, α, vale según lo indicado en el enunciado $5.78 \cdot 10^{-40}$ F·m². A bajas frecuencias estarán activos tanto el mecanismo de polarización electrónico como el iónico (no el orientacional, puesto que no existen moléculas que puedan rotar). De este modo:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i = 5.78 \cdot 10^{-40} \ \text{F} \cdot \text{m}^2$$

Como $\alpha_e = \alpha_e(Ca^{2+}) + \alpha_e(O^{2-}) = (1.85 + 1.46) \cdot 10^{-40}$ F·m² = $2.47 \cdot 10^{-40}$ F·m², se tendrá que

$$\alpha_i = \alpha - \alpha_e = (5.78 - 2.47) \cdot 10^{-40} = 3.31 \cdot 10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2$$

Y como según la Expresión (19.30)

$$\alpha_i = \frac{4\pi\varepsilon_0 (R_a + R_c)^3}{\tilde{n} - 1}$$

Despejando $\tilde{n}$ se obtiene

$$\tilde{n} = 1 + \frac{4\pi\varepsilon_0 (R_a + R_c)^3}{\alpha_i} =$$

$$= 1 + \frac{(4\pi) \cdot (8.85 \cdot 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1})(1 \cdot 10^{-10} + 1.4 \cdot 10^{-10})^3 \text{m}^3}{(3.31 \cdot 10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2)} =$$

$$= 5.64$$

Ejercicio resuelto 19.7

A la temperatura de 292 K, un mol de amoniaco se halla sometido a un campo eléctrico de 10^3 V/m. Sabiendo que la polarizabilidad del NH_3 es de $6.40 \cdot 10^{-15}$ F·m²·mol⁻¹, determine cuál es la distancia entre los centros de las cargas positivas y negativas en cada molécula de amoniaco. Calcúlela también en el caso de que el campo aumentara hasta el valor de 10^5 V/m.
Datos: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $\varepsilon_r(NH_3 \text{ gas}) = 1.0072$ y $p(NH_3 \text{ gas}) = 4.83 \cdot 10^{-30}$ C·m.

La polarizabilidad del amoniaco expresada en la forma habitual (por molécula, y no por mol) será de

$$\alpha = 6.40 \cdot 10^{-15} / 6.022 \cdot 10^{23} = 1.06 \cdot 10^{-38} \text{F} \cdot \text{m}^2$$

Esta polarizabilidad debe ser el resultado de la suma de las contribuciones electrónica, iónica y orientacional.

De acuerdo con la Expresión (19.29) la contribución orientacional será:

$$\alpha_o = \frac{p^2}{3k_B T} = \frac{(4.83 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})^2}{3 \cdot (1.38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}) \cdot (292 \text{ K})} = 1.93 \cdot 10^{-39} \text{F} \cdot \text{m}^2$$

Por otro lado, si llamamos α_{e+i} a la polarizabilidad resultado de las contribuciones electrónica e iónica, entonces $\alpha = \alpha_{e+i} + \alpha_o$, y de aquí que:

$$\alpha_{e+i} = 1.06 \cdot 10^{-38} - 1.93 \cdot 10^{-39} = 8.67 \cdot 10^{-39} \text{ F} \cdot \text{m}^2$$

La nube electrónica de esta molécula consta de 10 electrones: 3 aportados por los tres átomos de hidrógeno y otros 7 aportados por el átomo de nitrógeno. Así pues, la carga unipolar será $Q = ze = (10) \cdot (1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) = 1.6 \cdot 10^{-18}$ C. Entonces, llamando x a la distancia entre los centros de las cargas positivas y negativas

$$Q \cdot x = \alpha_{e+i} \mathcal{E}_{loc}$$

Y considerando la Expresión (19.18b):

$$Q \cdot x = \alpha_{e+i} \frac{(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \mathcal{E}_0$$

y de aquí, despejando x:

$$x = \frac{\alpha_{e+i}}{Q} \frac{(\varepsilon_r + 2)}{3\varepsilon_r} \mathcal{E}_0 = \frac{(8.67 \cdot 10^{-39} \text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^2)}{(1.6 \cdot 10^{-18} \text{C})} \cdot \frac{(1.0072) + 2}{3 \cdot (1.0072)} \cdot \mathcal{E}_0 =$$

$$= (9.05 \cdot 10^{-21} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2) \cdot \mathcal{E}_0$$

Si $\mathcal{E}_0 = 10^3$ V/m, entonces

$$x = (9.05 \cdot 10^{-21} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2) \cdot (10^3 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}) = 9.05 \cdot 10^{-18} \text{ m}$$

Si $\mathcal{E}_0 = 10^5$ V/m, entonces

$$x = (9.05 \cdot 10^{-21} \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^2) \cdot (10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}) = 9.05 \cdot 10^{-16} \text{ m}$$

Ejercicio resuelto 19.8

Se han medido las polarizabilidades electrónicas a alta frecuencia (frecuencias ópticas) de los iones K^+ y Cl^- y han resultado ser $1.8 \cdot 10^{-40}$ F·m² y $3.33 \cdot 10^{-40}$ F·m², respectivamente. Sabiendo que el volumen molar del KCl es de $3.71 \cdot 10^{-5}$ m³, determine su valor de ε_r: (a) a la presión atmosférica y (b) a una presión 20 000 veces superior a la atmosférica.
Dato: Módulo de compresibilidad del KCl, $K = 19.7$ GPa.

(a) La concentración de iones, n, se calcula como

$$n = \frac{N_A}{V_m} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \textit{iones}}{3.71 \cdot 10^{-5} \text{m}^3} = 1.62 \cdot 10^{28} \textit{iones} \cdot \text{m}^{-3}$$

© Ediciones Paraninfo

La polarizabilidad electrónica es la única que persiste a las frecuencias ópticas, así pues,

$$\alpha_e = \alpha_e(K^+) + \alpha_e(Cl^-) = (1.8 + 3.33)\cdot 10^{-40}\,F\cdot m^2 =$$
$$= 5.13\cdot 10^{-40}\,F\cdot m^2$$

Aplicando la relación de Clausius-Mossotti, Expresión (19.33):

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{(1.62\cdot 10^{28})\cdot(5.13\cdot 10^{-40}\,F\cdot m^2)}{(3)\cdot(8.85\cdot 10^{-12}\,F\cdot m^{-1})} = 0.313 = \beta$$

Despejando ε_r,

$$\varepsilon_r = \frac{1 + 2\beta}{1 - \beta}$$

de donde, finalmente, $\varepsilon_r = 2.37$.

(b) Según la Expresión (13.8), el módulo de compresibilidad (K) se define como la relación entre la presión (hidrostática) ejercida (P) y la deformación que produce ($\Delta V/V$). Matemáticamente,

$$K = -\frac{P}{\Delta V/V_0}$$

Como la presión ejercida es de

$$P = 2\cdot 10^4\ \text{atm}\cdot\frac{1.013\cdot 10^5\ \text{Pa}}{1\ atm} = 2.03\ \text{GPa}$$

se obtiene que

$$\Delta V/V_0 = -P/K = -2.03\ \text{GPa}/19.7\,\text{GPa} = -0.10$$

Así pues, para $V_0 = 1$, V resulta ser 0.9, y la nueva concentración de dipolos será de

$$n' = n/0.9 = 1.10\cdot 1.62\cdot 10^{28} = 1.8\cdot 10^{28}\,iones\cdot m^3$$

Aplicando de nuevo la relación de Clausius-Mossotti,

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0} = \frac{(1.8\cdot 10^{28})\cdot(5.13\cdot 10^{-40}\,F\cdot m^2)}{(3)\cdot(8.85\cdot 10^{-12}\,F\cdot m^{-1})} = 0.348$$

Y de aquí que $\varepsilon_r = 2.60$.

Ejercicio resuelto 19.9

Para un material en el que a bajas frecuencias son operativos los tres mecanismos de polarización descritos, encuentre expresiones que permitan calcular la magnitud de los descensos en el valor de ε_r provocadas por la pérdida de operatividad de los distintos mecanismos a medida que aumenta la frecuencia.

Para un material dieléctrico en el que son posibles los tres mecanismos de polarización descritos en el capítulo, si el campo eléctrico es estático o de baja frecuencia, suponiendo válida *ecuación de Clausius-Mosotti*, se cumplirá que:

$$\frac{\varepsilon_r^{BF} - 1}{\varepsilon_r^{BF} + 2} = \frac{n}{3\varepsilon_0}(\alpha_o + \alpha_i + \alpha_e) \qquad (1)$$

donde ε_r^{BF} representa la constante dieléctrica relativa para *bajas frecuencias* (*BF*).

Para *frecuencias medias* (*MF*), se tendrá que $\alpha_o = 0$, y entonces:

$$\frac{\varepsilon_r^{MF} - 1}{\varepsilon_r^{MF} + 2} = \frac{n}{3\varepsilon_0}(\alpha_i + \alpha_e) \qquad (2)$$

Del mismo modo, para *frecuencias altas* (*AF*), sucederá que $\alpha_o = \alpha_i = 0$, por lo que:

$$\frac{\varepsilon_r^{AF} - 1}{\varepsilon_r^{AF} + 2} = \frac{n\alpha_e}{3\varepsilon_0} \qquad (3)$$

Restando ahora las expresiones (1) y (2), obtenemos la expresión:

$$\frac{\varepsilon_r^{BF} - 1}{\varepsilon_r^{BF} + 2} - \frac{\varepsilon_r^{MF} - 1}{\varepsilon_r^{MF} + 2} = \frac{n\alpha_o}{3\varepsilon_0} \qquad (4)$$

de donde, conocido el valor de ε_r^{BF}, es posible calcular el valor de ε_r^{MF}, y con ello, el valor de la caída que se produce cuando el mecanismo de polarización orientacional deja de ser operativo. Si llamamos Δ_1 a esta caída, entonces:

$$\Delta_1 = \varepsilon_r^{BF} - \varepsilon_r^{MF}$$

De la ecuación (4) se desprende que, en aquellas sustancias en las que $\alpha_o \approx 0$, bien sea porque sus átomos o moléculas no tienen momento dipolar permanente, o porque está impedido el movimiento de rotación de los dipolos, los valores de ε_r^{BF} y ε_r^{MF} deben ser muy similares. Este es el caso del diamante, formado exclusivamente por átomos de carbono, que mantiene prácticamente invariable la constante dieléctrica hasta la región visible del espectro electromagnético (frecuencias de 10^{15}).

Restando ahora las expresiones (1) y (3), obtenemos la expresión:

$$\frac{\varepsilon_r^{MF} - 1}{\varepsilon_r^{MF} + 2} - \frac{\varepsilon_r^{AF} - 1}{\varepsilon_r^{AF} + 2} = \frac{n\alpha_i}{3\varepsilon_0}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

de donde, conocido el valor de ε_r^{MF}, es posible calcular el valor de ε_r^{AF}, y con ello, el valor de la caída que se produce cuando el mecanismo de polarización iónico deja de ser operativo. Si llamamos Δ_2 a esta caída, entonces:

$$\Delta_2 = \varepsilon_r^{MF} - \varepsilon_r^{AF}$$

Este segundo descenso de la constante dieléctrica se produce al pasar del infrarrojo a la región de radiación visible o ultravioleta, como consecuencia de que la polarizabilidad iónica deja de contribuir, normalmente, para frecuencias por encima del infrarrojo.

Un tercer descenso, Δ_3, se producirá para frecuencias tan elevadas que ni siquiera el mecanismo de polarización electrónica sea viable. Como el valor mínimo de ε_r es 1, el valor del descenso se puede calcular como:

$$\Delta_3 = \varepsilon_r^{AF} - 1$$

Ejercicio resuelto 19.10

Suponiendo condiciones adiabáticas (esto es, que no hay pérdidas de calor), calcule el incremento de temperatura experimentará una muestra de polietileno de 1 cm² de sección y 0.01 cm de espesor cuando se sitúa entre las placas de un condensador que aplican una tensión alterna de 5 V y 10^9 Hz de frecuencia, durante 10 minutos? Se sabe que el calor específico molar del PE es 2.26 J·mol^{-1}·K^{-1} y su densidad molar es de 0.94 mol·cm^{-3}.
Datos: ε_0 = 8.85·10^{-12} F/m, ε_r(PE) = 2.3 y factor de pérdidas $\varepsilon_r \cdot \tan\delta$ = 0.002.

El valor máximo del campo eléctrico aplicado será de:

$$\mathcal{E}_{0m} = \frac{5\ \text{V}}{0.01 \cdot 10^{-2}\ \text{m}} = 5 \cdot 10^4\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$$

Por lo que el campo eléctrico en el interior del material será igual a

$$\mathcal{E}_m = \frac{\mathcal{E}_{0m}}{\varepsilon_r} = \frac{5 \cdot 10^4\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}}{2.3} = 2.17 \cdot 10^4\ \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$$

La potencia disipada por ciclo y por unidad de volumen se calcula de acuerdo a (19.44) como

$$P_V = \pi \upsilon \varepsilon_0 \mathcal{E}_m^2 \varepsilon_r \tan\delta =$$
$$= \pi \cdot (10^9\ \text{s}^{-1}) \cdot (8.85 \cdot 10^{-12}\ \text{F/m}) \cdot (2.17 \cdot 10^4\ \text{V/m})^2 \cdot (0.002) =$$
$$= 2.62 \cdot 10^4\ \text{W} \cdot \text{m}^{-3}$$

Las unidades resultantes merecen un estudio detenido:

$$\frac{\text{F} \cdot \text{V}^2}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^2} = \frac{\text{C} \cdot \text{V}^2}{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{C} \cdot \text{V}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m}^3} = \frac{\text{W}}{\text{m}^3}$$

Para el tiempo mencionado por el enunciado, la energía disipada en el dieléctrico será de:

$$E = (2.62 \cdot 10^4\ \text{W} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot (0.01 \cdot 10^{-6}\ \text{m}^3) \cdot (600\text{s}) = 0.157\ \text{J}$$

y como el número de moles de la muestra se calcula con ayuda de la densidad molar:

$$n = 0.01\text{cm}^3 \cdot \frac{1\ \text{mol}}{0.94\text{cm}^3} = 0.011\ \text{moles}$$

El calor puesto en juego producirá un incremento de temperatura tal que:

$$Q = 0.157\ \text{J} = (0.011\ \text{moles}) \cdot \left(2.26\ \frac{J}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot \Delta T$$

Y de aquí, ΔT = 6.32 K.

Ejercicio resuelto 19.11

Calcule la polarización, $\mathcal{P}$, del $BaTiO_3$ basándose en la información proporcionada por la Figura 19.22.

Dada la simetría de la celdilla y tomando el centro de la misma como punto de apoyo de los brazos de los momentos a calcular, solo se tendrá polarización en la dirección vertical de la Figura 19.22. Además, se observa que los átomos de Ba^{2+} compensarán sus momentos, quedando por tanto el cálculo restringido a los iones de Ti^{4+} y O^{2-}. La tabla siguiente resume los cálculos a realizar:

Ion	Q (C)	d (m)	$Q \cdot d$ (C·m)
Ti^{4+}	(+4)·(1.6·10^{-19})	+0.06·10^{-10}	3.84·10^{-30}
4 O^{2-} (caras verticales)	4·(-2)·(1.6·10^{-19})	-0.06·10^{-10}	7.68·10^{-30}
O^{2-} (cara superior)	(-2)·(1.6·10^{-19})	(4.03·10^{-10}/2) - 0.08·10^{-10}	-6.19·10^{-29}
O^{2-} (cara inferior)	(-2)·(1.6·10^{-19})	-(4.03·10^{-10}/2) - 0.08·10^{-10}	6.70·10^{-29}

© Ediciones Paraninfo

La suma de los términos de la última columna ($\sum Qd$) resulta ser igual a $1.66\cdot10^{-29}$ C·m, por lo que la polarización será

$$\mathcal{P} = \frac{\sum Qd}{V} = \frac{1.66\cdot10^{-29}\ \mathrm{C\cdot m}}{(4.03\cdot3.98^2\cdot10^{-30})\,\mathrm{m}^3} = 0.26\ \mathrm{C\cdot m^{-2}}$$

Ejercicio resuelto 19.12

Un dispositivo generador de chispas consiste en un condensador que lleva en su interior un bloque de un material piezoeléctrico (cuarzo) que tiene una sección cuadrada de 2 mm² y 1 mm de espesor. Mediante una palanca puede aplicarse una fuerza de compresión sobre el condensador de 10 N. Compruebe si la tensión generada es suficiente para provocar una chispa entre dos electrodos en punta, separados una distancia de 1 mm. Considere que la rigidez dieléctrica del aire es de 30 kV·cm⁻¹. Datos: $k_p = 4.29\cdot10^{-10}$ C/N, $\varepsilon_r = 70$ y $\varepsilon_0 = 8.85\cdot10^{-12}$ F/m.

De acuerdo con la Expresión (19.45), el módulo piezoeléctrico es:

$$k_p = \frac{\mathcal{P}}{\sigma_m} = \frac{Q/A}{F/A} = \frac{Q}{F}$$

siendo A el área de la sección cuadrada del dieléctrico. Sustituyendo valores, se obtiene que

$$Q = k_p\cdot F = (4.29\cdot10^{-10}\mathrm{C\cdot N^{-1}})\cdot(10\ \mathrm{N}) = 4.29\cdot10^{-9}\mathrm{C}$$

La capacidad del condensador se calculará, de acuerdo a la Expresión (19.9), como:

$$C = \varepsilon_0\varepsilon_r\frac{A}{d} = (8.85\cdot10^{-12}\ \mathrm{F\cdot m^{-1}})\cdot(70)\cdot\frac{(2\cdot10^{-6}\ \mathrm{m}^2)}{(1\cdot10^{-3}\ \mathrm{m})} =$$
$$= 1.24\cdot10^{-12}\ \mathrm{F}$$

Y como $C = Q/\Delta V$, se obtiene que

$$\Delta V = Q/C = (4.29\cdot10^{-9}\ \mathrm{C})/(1.24\cdot10^{-12}\ \mathrm{F}) = 3\,459.68\ \mathrm{V}$$

Si esta diferencia de potencial se aplicara entre los electrodos en punta separados una distancia de 1 mm, el campo eléctrico que se establecería entre ellos sería de

$$E = \Delta V/d = (3\,459.68\ \mathrm{V})/(10^{-3}\mathrm{m}) = 3.46\cdot10^{6}\ \mathrm{V\cdot m^{-1}} =$$
$$= 3.46\ \mathrm{MV\cdot m^{-1}}$$

Este campo es superior al valor del campo de ruptura del aire ($30\cdot10^{3}$ V·cm⁻¹ = $3\cdot10^{6}$ V·m⁻¹ = 3 MV·m⁻¹), por lo que sí se producirá la chispa.

Capítulo 20

Ejercicio resuelto 20.1

Para el ion Fe^{2+}, determine:

(a) La configuración electrónica.

(b) Los valores de los números cuánticos atómicos *L*, *S* y *J* para el estado fundamental.

(c) El factor de Landé.

(d) El módulo del momento dipolar magnético total y su componente a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado.

(e) El módulo del momento dipolar magnético total y su componente a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado, pero suponiendo ahora que existe *bloqueo orbital*. Compare el resultado con el valor experimental que es de 5.4 μ_B.

Dato: El número atómico del hierro = 26.

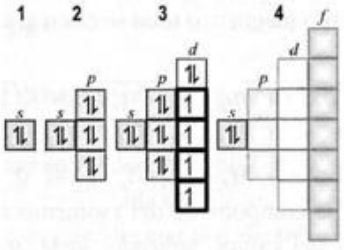
(a) De acuerdo al diagrama de Moeller, la configuración electrónica del Fe resulta ser:

$$\mathrm{Fe}[26]: 1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^6 = 1s^2\,2s^2p^6\,3s^2p^6d^6\,4s^2$$

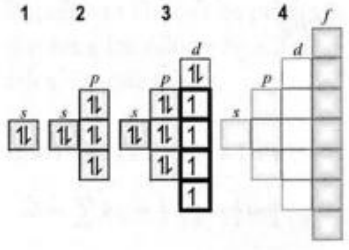
Para obtener el ion Fe^{2+} es preciso arrancar 2 electrones a un átomo de hierro, a partir de su configuración electrónica ya ordenada. La configuración electrónica del ion resultará ser

$$\mathrm{Fe}^{2+}[24]: 1s^2\,2s^2p^6\,3s^2p^6d^6$$

que podemos representar gráficamente como:



Fe [26]: $1s^2\,2s^2p^6\,3s^2p^6d^6\,4s^2$



Fe^{2+} [24]: $1s^2\,2s^2p^6\,3s^2p^6d^6$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Observe cómo los electrones en la capa $3d$ se distribuyen, de acuerdo a la regla de Hund, lo más desapareadamente posible.

(b) Considerando únicamente el orbital $3d$, que es el único incompleto, y teniendo en cuenta todos los electrones que se encuentran en él

$$S = \sum m_s = +\tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2} = 2$$

Dado que para el orbital que estamos considerando $l = 2$, los cinco valores de m_l serán -2, -1, 0, +1 y +2, y considerando el número de electrones en cada uno de estos suborbitales d, se obtiene:

$$L = \sum m_l = 2\cdot(2) + 1 + 0 - 1 - 2 = 2$$

Como el orbital tiene un factor de ocupación superior al 50 %, $J = L + S = 2 + 2 = 4$

(c) El factor de Landé resulta

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{2\cdot(3) - 2\cdot(3)}{2\cdot 4\cdot(5)} = \frac{3}{2} = 1.5$$

Advierta que el valor resultante (1.5) es el valor intermedio entre el valor de g cuando solo contribuye el efecto orbital ($g = 1$, pues $L = 2$ y $S = 0$) y el de cuando solo contribuye el efecto espín ($g = 2$, pues $L = 0$ y $S = 2$), como cabía esperar, puesto que $S = L = 2$.

(d) El momento magnético total se calculará como:

$$m_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = \tfrac{3}{2}\sqrt{4\cdot(5)}\mu_B = \tfrac{3}{2}\sqrt{20}\mu_B = 6.71\mu_B$$

Dado que $J = 4$, $M_J = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ ó 4. Por lo tanto, la componente del momento magnético en la dirección del campo aplicado, $-gM_J\mu_B$, podrá tomar, al encontrarse cuantizada, exclusivamente los valores siguientes: $6\mu_B$, $4.5\mu_B$, $3\mu_B$, $1.5\mu_B$, $0\mu_B$, $-1.5\mu_B$, $-3\mu_B$, $-4.5\mu_B$ o $-6\mu_B$.

(e) Asumiendo ahora que existe bloqueo orbital, entonces $L = 0$ y $J = S = 2$, y el factor de Landé valdrá ahora:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{2\cdot(3) - 0\cdot(0)}{2\cdot 2\cdot(3)} = 2$$

(lógico, pues solo estamos considerando contribución debida al espín). El momento magnético total se calculará ahora como:

$$m_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 2\sqrt{2\cdot(3)}\mu_B = 2\sqrt{6}\mu_B = 4.9\mu_B$$

Este resultado está en mejor acuerdo con el valor experimental ($5.4\mu_B$) que el anterior, lo que confirma que efectivamente existe bloqueo orbital en el ion Fe^{2+}.

Para terminar, como ahora $J = 2$, $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$, por lo tanto, la componente del momento magnético en la dirección del campo aplicado, $-gM_J\mu_B$, podrá tomar los valores siguientes: $-4\mu_B$, $-2\mu_B$, $0\mu_B$, $2\mu_B$ o $4\mu_B$.

Ejercicio resuelto 20.2

Mediante difracción de rayos X se ha determinado que la distancia interatómica promedio en una muestra de carbono amorfo es de 1.4 Å. Se ha determinado, además, que la densidad es 2.20 g/cm³. Sabiendo que presenta un comportamiento puramente diamagnético, calcule el valor de la susceptibilidad magnética y compárela con el valor experimental que resultó ser de $-1.7\cdot10^{-5}$.

Datos: $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}$ T·m·A^{-1}, Z(C) = 6, M(C) = 12.01 g/mol, $N_A = 6.022\cdot10^{23}$, $m_e = 9.11\cdot10^{-31}$ kg y $e = 1.6\cdot10^{-19}$ C.

A partir del valor de la densidad del material y su masa molar es fácil calcular el valor de la concentración atómica, n:

$$n = 2.2\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\cdot\frac{10^6\,\text{cm}^3}{1\,\text{m}^3}\cdot\frac{1\,\text{mol}}{12\,\text{g}}\cdot\frac{N_A\ \textit{átomos}}{1\,\text{mol}} =$$

$$= 1.10\cdot10^{29}\ \textit{átomos}\cdot\text{m}^{-3}$$

Conocido este valor, y considerando la aproximación $\overline{r^2} \approx \overline{r}^2$, a partir de la Expresión (20.15) puede calcularse el valor de la susceptibilidad magnética:

$$\chi_m = \mu_r - 1 = -\frac{\mu_0 Z e^2 \overline{r^2} n}{6 m_e} =$$

$$= -\frac{(1.257\cdot10^{-6}\text{T·m/A})\cdot(6)\cdot(1.6\cdot10^{-19}\text{C})^2\cdot(0.7\cdot10^{-10}\text{m})^2\cdot(1.10\cdot10^{29}\text{m}^{-3})}{6\cdot(9.11\cdot10^{-31}\text{kg})} =$$

$$= -1.90\cdot10^{-5}$$

© Ediciones Paraninfo

que concuerda razonablemente bien con el valor experimental de $-1.7\cdot10^{-5}$.

Merece la pena un estudio de las unidades de χ_m:

$$[\chi_m]=\frac{(\mathrm{T\cdot m\cdot A^{-1}})\cdot(\mathrm{C})^2\cdot(\mathrm{m})^2\cdot(\mathrm{m^{-3}})}{(\mathrm{kg})}=\frac{\mathrm{T\cdot A^{-1}\cdot C^2}}{\mathrm{kg}}$$

Sabiendo que $A = C\cdot s^{-1}$, que a partir de $F = ma$, $N = kg\cdot m\cdot s^{-2}$, y también que a partir de $F = qv\mathcal{B}$, $N = (C)\cdot(m.s^{-1})\cdot(T)$, se deduce que $T = kg\cdot C^{-1}\cdot s^{-1}$, por lo que

$$[\chi_m]=\frac{(\mathrm{kg\cdot C^{-1}\cdot s^{-1}})\cdot(\mathrm{C^{-1}\cdot s})\cdot(\mathrm{C^2})}{\mathrm{kg}}=[-]$$

Para el análisis dimensional suele resultar más útil considerar que las unidades de μ_0 son $T^2\cdot m^3\cdot J^{-1}$ en lugar de las que facilita el enunciado, $T\cdot m\cdot A^{-1}$. Es fácil comprobar que ambos conjuntos de unidades son equivalentes. Piense, por ejemplo, que de acuerdo con la expresión $F = qv\mathcal{B}$, $N = C\cdot m\cdot s^{-1}\cdot T = A\cdot m\cdot T$, y como $J = N\cdot m$, resulta entonces que $J\cdot m^{-1} = A\cdot m\cdot T$ y de aquí que $A = J\cdot T\cdot m^{-2}$.

Ejercicio resuelto 20.3

Sabiendo que el sodio y del oro presentan un comportamiento paramagnético de Pauli, determine sus susceptibilidades magnéticas a partir de los datos recogidos en la tabla. Con ayuda del valor de las susceptibilidades magnéticas determinado experimentalmente, determine, además, la contribución diamagnética.

Elemento	n (*elec*/m³)	E_F (eV)	χ_m (exp)
Na	$2.64\cdot10^{28}$	3.23	$8.18\cdot10^{-6}$
Au	$5.88\cdot10^{28}$	5.51	$-3.44\cdot10^{-5}$

Datos: $\mu_B = 9.274\cdot10^{-24}\ J\cdot T^{-1}$ y $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}\ T^2\cdot m^3\cdot J^{-1}$.

Para el sodio:

$$\chi_{m(p)}=\mu_r-1=\frac{3n\mu_B^2\mu_0}{2E_F}=$$

$$=\frac{3\cdot(2.64\cdot10^{28}\,\mathrm{m^{-3}})\cdot(9.274\cdot10^{-24}\,\mathrm{J/T})^2\cdot(1.257\cdot10^{-6}\,\mathrm{T^2\,m^3/J})}{2\cdot(3.23\,\mathrm{eV})\cdot(1.6\cdot10^{-19}\,\mathrm{J/eV})}=$$

$$=8.28\cdot10^{-6}$$

Podemos suponer que el valor experimental es el resultado de la suma de las contribuciones diamagnética y paramagnética, esto es, $\chi_{m(\exp)} = \chi_{m(d)} = \chi_{m(p)}$. Despejando y sustituyendo valores, se deduce que la contribución diamagnética será de:

$$\chi_{m(d)}=\chi_{m(\exp)}-\chi_{m(p)}=8.18\cdot10^{-6}-8.28\cdot10^{-6}=-1.0\cdot10^{-7}$$

Para el oro, el cálculo es el siguiente:

$$\chi_{m(p)}=\mu_r-1=\frac{3n\mu_B^2\mu_0}{2E_F}=$$

$$=\frac{3\cdot(5.88\cdot10^{28}\,\mathrm{m^{-3}})\cdot(9.274\cdot10^{-24}\,\mathrm{J/T})^2\cdot(1.257\cdot10^{-6}\,\mathrm{T^2\cdot m^3/J})}{2\cdot(5.51\,\mathrm{eV})\cdot(1.6\cdot10^{-19}\,\mathrm{J/eV})}=$$

$$=1.08\cdot10^{-5}$$

Por lo que la contribución diamagnética debe ser de:

$$\chi_{m(d)}=\chi_{m(\exp)}-\chi_{m(p)}=-3.44\cdot10^{-5}-1.08\cdot10^{-5}=-4.52\cdot10^{-5}$$

Ejercicio resuelto 20.4

En un sólido cuyos átomos no poseen momento magnético alguno, se ha dispersado una cantidad relativamente pequeña de iones Nd^{3+}, cada uno de los cuales posee 3 electrones en el orbital 4*f* que le otorgan un momento magnético permanente. Suponiendo que la concentración de estos iones es de 10^{25} iones/m³, calcule la susceptibilidad paramagnética y la permeabilidad relativa a las temperaturas de 10 K y 300 K, suponiendo que el comportamiento es paramagnético de Curie.
Datos: $\mu_B = 9.274\cdot10^{-24}\ J\cdot T^{-1}$, $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}\ T^2\cdot m^3\cdot J^{-1}$ y $k_B = 1.38\cdot10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$.

En primer lugar debemos calcular el momento dipolar magnético permanente de los iones Nd^{3+}. El orbital *f* corresponde a $l = 3$, así que existen 7 valores posibles del número cuántico m_l (3, 2, 1, 0, -1, -2, -3), cada uno de los cuales representa a un suborbital f capaz de albergar dos electrones cada uno. El ion Nd^{3+} tiene solo 3 electrones de los 14 que puede albergar el orbital *f* completo. Por la *regla de Hund* sabemos que estos 3 electrones se dispondrán en los tres primeros suborbitales *f* (los correspondientes a los valores m_l = 3, 2, 1) y todos con los espines paralelos. De este modo,

$$L=\sum m_l=1\cdot(+3)+1\cdot(+2)+1\cdot(+1)=6$$

$$S=\sum m_s=\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}=\tfrac{3}{2}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

y J (por ser la ocupación inferior al 50 %),

$$J = L - S = 6 - \tfrac{3}{2} = \tfrac{9}{2}$$

por lo que el factor g:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{\frac{3}{2}\cdot(\frac{5}{2}) - 6\cdot(7)}{2\cdot\frac{9}{2}\cdot(\frac{11}{2})} = \frac{8}{11} = 0.727$$

A la temperatura de $T = 10$ K, la susceptibilidad paramagnética se calcula como:

$$\chi_m = \frac{\mu_0 n g^2}{3k_B T}\cdot\mu_B^2 J(J+1) =$$

$$= \frac{(1.257\cdot10^{-6}\,\mathrm{T^2\cdot m^3\cdot J^{-1}})\cdot(10^{25}\,\mathrm{m^{-3}})\cdot(0.727)^2}{3\cdot(1.38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}})\cdot(10\,\mathrm{K})}\cdot$$

$$\cdot(9.274\cdot10^{-24}\,\mathrm{J\cdot T^{-1}})^2\cdot(\tfrac{9}{2}\cdot\tfrac{11}{2}) = 3.42\cdot10^{-5}$$

Para la temperatura de 300 K, se obtiene

$$\chi_m = \frac{\mu_0 n g^2}{3k_B T}\cdot\mu_B^2 J(J+1) =$$

$$= \frac{(1.257\cdot10^{-6}\,\mathrm{T^2\cdot m^3\cdot J^{-1}})\cdot(10^{25}\,\mathrm{m^{-3}})\cdot(0.727)^2}{3\cdot(1.38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}})\cdot(300\,\mathrm{K})}\cdot$$

$$\cdot(9.274\cdot10^{-24}\,\mathrm{J\cdot T^{-1}})^2\cdot(\tfrac{9}{2}\cdot\tfrac{11}{2}) = 1.14\cdot10^{-6}$$

Ejercicio resuelto 20.5

Se ha comprobado experimentalmente que el oxígeno gaseoso exhibe paramagnetismo de Curie. Suponiendo que la molécula de oxígeno (O_2) se describe por $J = 1$ y $g = 2$, y que termodinámicamente puede considerarse como un gas ideal (lo que significa, que 1 mol del gas ocupará 22.4 L a la temperatura de 0 °C y presión de 1 atm), calcule el valor de la susceptibilidad del oxígeno a la temperatura de 300 K.

Datos: $\mu_B = 9.274\cdot10^{-24}\,\mathrm{J\cdot T^{-1}}$, $\mu_0 = 1.257\cdot10^{-6}\,\mathrm{T\cdot m\cdot A^{-1}}$, $k_B = 1.38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

En primer lugar, debemos calcular la concentración de moléculas (n).

$$n = \frac{1\,mol}{22.4\,\mathrm{L}}\cdot\frac{N_A}{1\,mol}\cdot\frac{1\,\mathrm{L}}{10^{-3}\,\mathrm{m^3}} = 2.69\cdot10^{25}\,mol\acute{e}c/\mathrm{m^3}$$

De acuerdo con la expresión cuántica de la ley de Curie

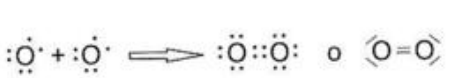
$$\chi_m = \frac{\mu_0 n g^2}{3k_B T}\cdot\mu_B^2 J(J+1) =$$

$$= \frac{(1.257\cdot10^{-6}\,\mathrm{T\cdot m\cdot A^{-1}})\cdot(2.69\cdot10^{25}\,\mathrm{m^3})\cdot(2)^2}{3\cdot(1.38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}})\cdot(300\,\mathrm{K})}\cdot$$

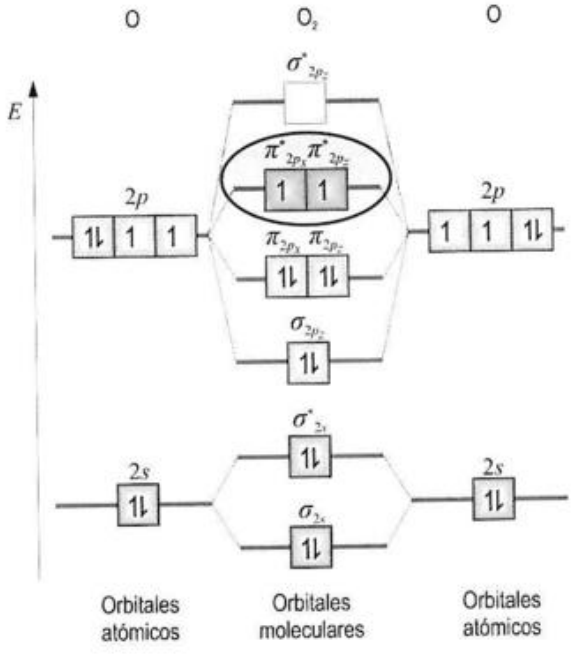
$$\cdot(9.274\cdot10^{-24}\,\mathrm{J\cdot T^{-1}})^2\cdot1\cdot(1+1) = 1.87\cdot10^{-6}$$

que resulta ser positiva y muy pequeña, como cabía esperar.

Para completar diremos que el paramagnetismo del oxígeno preocupó a los científicos durante largo tiempo y solo se pudo comprender con la teoría cuántica del enlace. Sabemos que la molécula de oxígeno es diatómica y que cada átomo de oxígeno posee 8 electrones de valencia, por lo que su estructura de Lewis debería ser:



Esta estructura explica perfectamente el enlace doble de la molécula, pero dado que no existe ningún electrón desapareado, la molécula no debería presentar carácter paramagnético. La moderna teoría de orbitales moleculares logra explicar tanto el doble enlace, como la existencia de dos electrones desapareados, que justifican el carácter paramagnético. La siguiente figura muestra un esquema de esta explicación:



© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 20.6

Encuentre una expresión que relacione el campo de Weiss de un material ferromagnético magnetizado hasta la saturación, y su temperatura de Curie. Calcule el valor de dicho campo para el hierro, sabiendo que su T_C es de 770 °C y el número efectivo de magnetones de Bohr es de 1.8 por átomo.

Datos: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}}$ y $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$.

Para un material ferromagnético magnetizado hasta saturación, el valor de la magnetización $\mathcal{M}_{FS}$, se calculará, según la Expresión (20.27) como:

$$\mathcal{M}_{FS} = n\mathcal{N}_F\mu_B$$

En esta situación, de acuerdo con la Expresión (20.12), el campo de Weiss valdrá:

$$\mathcal{B}_W = \lambda\mu_0\mathcal{M}_{FS}$$

donde el factor λ se extrae de la expresión de la temperatura de Curie $T_C = \lambda n\mu_0\mu_B^2/k_B$, que introdujimos al efectuar el cambio de variables con el que obtuvimos la Expresión (20.25), de modo que $\lambda = k_B T_C/(n\mu_0\mu_B^2)$. Llevando esta expresión a la de $\mathcal{B}_W$, obtenemos:

$$\mathcal{B}_W = \lambda\mu_0\mathcal{M}_{FS} = \lambda\mu_0 n\,\mathcal{N}_F\mu_B = k_B T_C\,\mathcal{N}_F/\mu_B$$

que es la relación buscada. Sustituyendo valores:

$$\mathcal{B}_W = \frac{k_B T_C\,\mathcal{N}_F}{\mu_B} = \frac{(1.38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}) \cdot (1\,043\ \mathrm{K}) \cdot (1.8)}{(9.274 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}})} = 2\,793.63\ \mathrm{T}$$

Ejercicio resuelto 20.7

Con los datos recogidos en la siguiente tabla, calcule el número de magnetones para cada uno de los metales incluidos en ella, a temperatura ambiente.

Metal	$\mathcal{M}_{FS}$(J·T^{-1}·m^{-3})	n(m^{-3})
Hierro	$1.71 \cdot 10^6$	$8.50 \cdot 10^{28}$
Cobalto	$1.4 \cdot 10^6$	$8.97 \cdot 10^{28}$
Níquel	$4.61 \cdot 10^5$	$9.14 \cdot 10^{28}$
Gadolinio	$2.06 \cdot 10^6$	$3.02 \cdot 10^{28}$

Dato: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}}$

Dado que los materiales de la tabla son ferromagnéticos, de acuerdo con la Expresión (20.27) $\mathcal{M}_{FS} = n\mathcal{N}_F\mu_B$, por lo que solo debemos despejar el valor de $\mathcal{N}_F$.

$$\mathcal{N}_F = \frac{\mathcal{M}_{FS}}{n\mu_B}$$

Operando con una hoja de cálculo se obtiene fácilmente que:

Metal	$\mathcal{M}_{FS}$ (J·T^{-1}·m^{-3})	n(m^{-3})	N_F
Hierro	$1.71 \cdot 10^6$	$8.50 \cdot 10^{28}$	2.17
Cobalto	$1.4 \cdot 10^6$	$8.97 \cdot 10^{28}$	1.68
Níquel	$4.61 \cdot 10^5$	$9.14 \cdot 10^{28}$	0.54
Gadolinio	$2.06 \cdot 10^6$	$3.02 \cdot 10^{28}$	7.36

Ejercicio resuelto 20.8

El granate de itrio y hierro es un material ferrimagnético cuya fórmula nominal es $Y_3Fe_5O_{12}$, pero que puede escribirse más detalladamente como $Y_3Fe_2^{\alpha}Fe_2^{\beta}O_{12}$, donde los superíndices α y β representan diferentes posiciones de la celdilla. Los iones presentes en la estructura son Y^{3+}, Fe^{3+} y O^{2-}. Los momentos magnéticos de espín de los iones Y^{3+} y Fe^{3+} (situados en posiciones α) están orientados paralelamente unos con otros, pero antiparalelamente con relación a los iones Fe^{3+} de las posiciones β. Calcule el número de magnetones de Bohr asociados con cada ion Y^{3+}, teniendo en cuenta la siguiente información: (1) la celdilla unidad puede expresarse como $(Y_3Fe_5O_{12})_8$, (2) la celdilla unidad es cúbica con una arista de 1.238 nm y (3) la magnetización de saturación es de 10^4 A/m.

Datos: $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}}$ y el momento dipolar de cada ion Fe^{3+} es de 5 magnetones de Bohr.

Calculemos primeramente el número de magnetones de Bohr por celdilla, que denotaremos por $\mathcal{N}_c$, a partir del valor de la magnetización de saturación. Sabiendo que $\mathcal{N}_c\mu_B = \mathcal{M}_{FS} \cdot V_c$, siendo $V_c = a^3$ el volumen de la celdilla unidad, entonces el número de magnetones de Bohr/celdilla se calcula como:

$$\mathcal{N}_c = \frac{\mathcal{M}_{FS} \cdot V_c}{\mu_B} = \frac{(1.0 \cdot 10^4\ \mathrm{A \cdot m^{-1}}) \cdot (1.238 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m})^3}{(9.274 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{J \cdot T^{-1}})} = 2.05$$

Como, según el enunciado, existen 8 unidades-fórmula por cada celdilla, esto quiere decir que el número de magnetones de Bohr/unidad-fórmula:

$$\mathcal{N}_{unidad\text{-}fórmula} = \frac{2.05}{8} = 0.26$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Dado que cada ion Fe^{3+}contribuye con 5 magnetones de Bohr, y por cada unidad-fórmula existen 2 iones Fe^{3+} en posiciones α y 3 iones Fe^{3+} en posiciones β con momentos magnéticos antiparalelos, si $\mathcal{N}_{Y^{3+}}$ es la contribución al momento magnético por cada ion Y^{3+}, podremos escribir que, el número neto de magnetones de Bohr por unidad-fórmula se calculará como:

$$\mathcal{N}_{unidad-fórmula} = 3\cdot\mathcal{N}_{Y^{3+}} + 2\cdot\mathcal{N}_{Fe^{3+}} - 3\cdot\mathcal{N}_{Fe^{3+}} = 3\cdot\mathcal{N}_{Y^{3+}} - \mathcal{N}_{Fe^{3+}}$$

de donde, despejando:

$$\mathcal{N}_{Y^{3+}} = \frac{\mathcal{N}_{unidad-fórmula} + \mathcal{N}_{Fe^{3+}}}{3} = \frac{0.26+5}{3} = 1.75$$

Ejercicio resuelto 20.9

Considere una curva de histéresis, en representación $\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0$ de un material ferromagnético.

(a) Demuestre que el producto-energía $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)$ tiene dimensiones de energía por unidad de volumen.

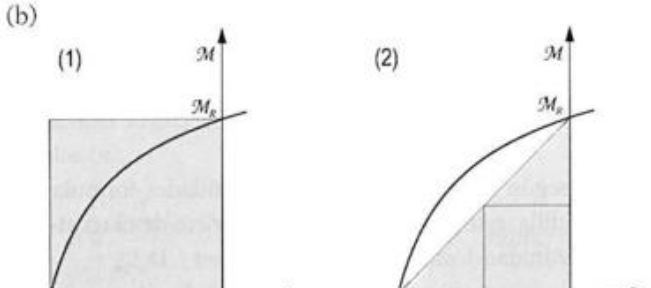
(b) Encuentre expresiones para el producto-energía máximo $(\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)_{máx}$ aproximando la curva del segundo cuadrante por una forma rectangular (cota superior) y por una línea recta (cota inferior).

(c) Utilice las expresiones antes calculadas y los valores de $\mathcal{B}_{0C}$ y $\mathcal{M}_R$ de la tabla siguiente para determinar los límites superior e inferior del producto-energía de los materiales incluidos en la tabla.

Material	$\mathcal{B}_{0C}$ (T)	$\mathcal{M}_R$ ($J\cdot T^{-1}\cdot m^{-3}$)	PE_{exp} ($kJ\cdot m^{-3}$)
Alnico V	0.07	$1.03\cdot10^6$	55
Co_5Sm	1.0	$0.64\cdot10^6$	160
$Nd_2Fe_{14}B$	1.2	$0.95\cdot10^6$	300

(a) $[\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0] = (J\cdot T^{-1}\cdot m^{-3})\cdot(T) = J\cdot m^{-3}$

(b)



Para la figura (1):

$$PE_1 = (\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)_{máx} = \mathcal{M}_R\mathcal{B}_{0C}$$

En la figura (2), PE es máximo cuando $\mathcal{B}_0 = \frac{1}{2}\mathcal{B}_{0C}$ y $\mathcal{M} = \frac{1}{2}\mathcal{M}_R$

$$PE_2 = (\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}_0)_{máx} = \tfrac{1}{2}\mathcal{M}_R\cdot\tfrac{1}{2}\mathcal{B}_{0C} = \tfrac{1}{4}\mathcal{M}_R\cdot\mathcal{B}_{0C}$$

(c) Utilizando estas expresiones como límites superior e inferior del PE, podemos completar la siguiente tabla:

Material	$\mathcal{B}_{0C}$ (T)	$\mathcal{M}_R$ ($J\cdot T^{-1}\cdot m^{-3}$)	PE_{exp} ($kJ\cdot m^{-3}$)	PE_1 ($kJ\cdot m^{-3}$)	PE_2 ($kJ\cdot m^{-3}$)
Alnico V	0.07	$1.03\cdot10^6$	55	72	18
Co_5Sm	1.0	$0.64\cdot10^6$	160	640	160
$Nd_2Fe_{14}B$	1.2	$0.95\cdot10^6$	300	1 140	285

Se comprueba que los valores experimentales están comprendidos entre las cotas inferior y superior.

Capítulo 21

Ejercicio resuelto 21.1

Mediante medidas ópticas con luz de $5.09\cdot10^{14}$ Hz se han determinado los índices de refracción y de amortiguamiento (extinción) de una muestra de cobre a temperatura ambiente y han resultado ser 0.48 y 2.79, respectivamente. Considerando un modelo de material no magnético ($\mu_r = 1$), con conductividad eléctrica σ y constante dieléctrica ε_r, determine el valor de la conductividad eléctrica de dicho material. Compare el resultado obtenido con la conductividad eléctrica determinada mediante medidas de resistencia eléctrica a temperatura ambiente y corriente continua ($\sigma = 5.99\cdot10^7$ $(\Omega\cdot m)^{-1}$). Razone a qué es debida la discrepancia.

Dato: $\varepsilon_0 = 8.85\cdot10^{-12}$ $A\cdot s\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}$

De acuerdo con la Expresión (21.14), con $\mu_r = 1$

$$\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_r - i\frac{\sigma}{2\pi\upsilon\varepsilon_0}}$$

© Ediciones Paraninfo

Por otro lado, por definición

$$\tilde{n} = n - i\kappa$$

Elevando al cuadrado ambas expresiones e igualando, se obtiene:

$$\varepsilon_r - i\frac{\sigma}{2\pi\upsilon\varepsilon_0} = n^2 - \kappa^2 - 2n\kappa i$$

Igualando partes reales y partes imaginarias, obtenemos:

$$\varepsilon_r = n^2 - \kappa^2$$

$$\frac{\sigma}{2\pi\upsilon\varepsilon_0} = 2n\kappa$$

Es esta última expresión la que nos interesa. A saber:

$$\begin{aligned}\sigma &= 4\pi\upsilon\varepsilon_0 n\kappa = \\ &= 4\pi\cdot(5.09\cdot10^{14}\,\mathrm{s}^{-1})\cdot(8.85\cdot10^{-12}\,\mathrm{A\cdot s/(V\cdot m)})\cdot(0.48)\cdot(2.79) \\ &= 7.58\cdot10^{4}\,(\Omega\cdot\mathrm{m})^{-1}\end{aligned}$$

La discrepancia entre las dos medidas realizadas se debe a que lo que se determina a través de medidas ópticas es una conductividad alterna de alta frecuencia. La conductividad eléctrica determinada en medidas mediante corriente continua será similar a la determinada bajo corriente alterna de baja frecuencia, pero nunca a las frecuencias ópticas.

Ejercicio resuelto 21.2

Relacione los índices de refracción y extinción con las componentes de la constante dieléctrica de un material: (a) que puede suponerse un aislante perfecto, (b) que tiene una conductividad eléctrica σ. En este último caso, introduzca una constante dieléctrica generalizada, $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$, tal que la Expresión (21.14) se reduzca a $\tilde{n} = \sqrt{\mu_r\tilde{\epsilon}_r}$ (*relación de Maxwell generalizada*).

(a) Si $\sigma = 0$, entonces, la Expresión (21.14) se convierte en $\tilde{n} = \sqrt{\mu_r\tilde{\epsilon}_r}$, y de aquí:

$$\tilde{n}^2 = \mu_r\tilde{\varepsilon}_r$$

Como $\tilde{n}^2 = (n - i\kappa)^2 = (n^2 - \kappa^2 - 2in\kappa)$, y sabiendo que $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_r' - i\varepsilon_r''$, resulta que $\mu_r(\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'') = n^2 - \kappa^2 - 2in\kappa$, por lo que igualando partes reales e imaginarias, se obtiene:

$$\varepsilon_r' = \left(n^2 - \kappa^2\right)/\mu_r$$
$$\varepsilon_r'' = \left(2n\kappa\right)/\mu_r$$

Despejando n de la expresión de ε_r'', $n = \mu_r\varepsilon_r''/2\kappa$, y sustituyendo en la expresión de ε_r', obtenemos

$$\varepsilon_r' = \left(\varepsilon_r''/2\kappa\right)^2 - \kappa^2/\mu_r$$

que se reescribe como

$$\kappa^4/\mu_r + \varepsilon_r'\,\kappa^2 - \varepsilon_r''^2/4 = 0$$

que es una ecuación bicuadrada. Resolviendo, se obtiene:

$$n = \frac{\sqrt{2\mu_r}}{2}\sqrt{\sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} + \varepsilon_r'}$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2\mu_r}}{2}\sqrt{\sqrt{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} - \varepsilon_r'}$$

(b) Definiendo $\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$, tal que $\tilde{\epsilon}_r = \tilde{\varepsilon}_r - i\sigma/(2\pi\varepsilon_0\upsilon)$, entonces la Expresión (21.14) se escribirá como $\tilde{n} = \sqrt{\mu_r\tilde{\epsilon}_r}$, que es similar a la expresión de partida del apartado (a), por lo que las expresiones pedidas serán:

$$\epsilon_r' = \left(n^2 - \kappa^2\right)/\mu_r$$
$$\epsilon_r'' = \left(2n\kappa\right)/\mu_r$$

y

$$n = \frac{\sqrt{2\mu_r}}{2}\sqrt{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + \epsilon_r'}$$

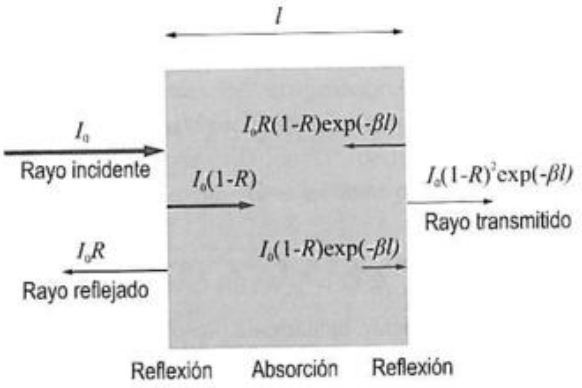
$$\kappa = \frac{\sqrt{2\mu_r}}{2}\sqrt{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} - \epsilon_r'}$$

Ejercicio resuelto 21.3

Demuestre que si sobre la cara frontal de una muestra de espesor l, reflectividad R y coeficiente de extinción β, incide un rayo de intensidad I_0, la intensidad del haz que sale de la cara opuesta (I_T) puede calcularse mediante la expresión $I_T = I_0(1 - R)^2\exp(-\beta l)$.

Supondremos que existe el mismo medio en la cara frontal que en la cara opuesta de la muestra. La expresión del enunciadomuestra que la fracción de luz incidente que se transmite a través de un material transparente depende de las pérdidas que ocurren por *extinción* y por *reflexión*. La figura siguiente ilustra una situación general:

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo



La intensidad que logra atravesar la primera interficie será: $I_T = I_0(1-R)$. Parte de esta intensidad se extingue al atravesar el material, de forma que a la segunda interficie solo habrá sobrevivido una intensidad $I_T = I_0(1-R)\exp(-\beta l)$. Parte de esta intensidad será reflejada por la segunda interficie. La porción reflejada será igual a $I_T = I_0(1-R)R\exp(-\beta l)$, mientras que la que logra atravesarla será $I_T = I_0(1-R)^2\exp(-\beta l)$, que es la intensidad pedida.

Ejercicio resuelto 21.4

Se ha cuantificado que cuando se ilumina una película fina de cierto material con luz amarilla ($5.09\cdot10^{14}$ Hz), la intensidad que logra atravesarla representa solo el 20% de la incidente. Sabiendo que el índice de extinción del material es igual a 3, calcule: (a) el espesor de la muestra, (b) la penetración característica de esa frecuencia en dicho material.

(a) La intensidad luminosa disminuye con la distancia (profundidad) de acuerdo con la Expresión (21.17), según la cual $I = I_0\exp(-\beta z)$, siendo I_0 la intensidad incidente y el parámetro $\beta = 4\pi\upsilon k/c$. Manipulando algebraicamente se concluye que:

$$\ln(I/I_0) = -\beta z = -(4\pi\upsilon k/c)z$$

De modo que si se conoce el cociente $(I/I_0) = 0.20$, entonces

$$z = \frac{-\ln(I/I_0)}{4\pi\upsilon k/c} = \frac{-\ln(0.20)}{4\pi\cdot(5.09\cdot10^{14})\cdot(3)/(3\cdot10^{8}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})} =$$

$$= 2.97\cdot10^{-8}\,\mathrm{m} = 25.16\,\mathrm{nm}$$

(b) La penetración característica, d, se define como el valor de z tal que $1 = \beta z$. Por tanto:

$$d = \frac{1}{4\pi\upsilon k/c} = \frac{1}{4\pi\cdot(5.09\cdot10^{14})\cdot(3)/(3\cdot10^{8}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})} =$$

$$= 1.57\cdot10^{-8}\,\mathrm{m} = 15.63\,\mathrm{nm}$$

Ejercicio resuelto 21.5

Asumiendo que el coeficiente de absorción, α, se puede calcular a través de la Expresión (21.20) para el coeficiente de extinción, β, y suponiendo un material cuyo comportamiento óptico se modela a través de la Expresión (21.14) en la que los parámetros ε_r y σ son reales y $\mu_r = 1$, demuestre que el coeficiente de absorción viene dado por la Expresión (21.21).

La Expresión (21.14), con $\mu_r = 1$, puede reescribirse como

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon_r - i\frac{\sigma}{2\pi\upsilon\varepsilon_0}$$

Por otro lado, como $\tilde{n} = n - ik$, entonces $\tilde{n}^2 = n^2 - k^2 - i2kn$. De modo que igualando partes imaginarias de las dos expresiones de $\tilde{n}^2$, se obtiene que

$$k = \frac{\sigma}{4\pi\upsilon\varepsilon_0 n}$$

y sustituyéndola en la expresión de $\alpha = 4\pi\upsilon k/c$, se llega a que

$$\alpha = \frac{4\pi\upsilon}{c}\frac{\sigma}{4\pi\upsilon\varepsilon_0 n} = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 nc}$$

Ejercicio resuelto 21.6

Calcule el valor de la frecuencia umbral de los siguientes conductores, de los que se conoce la siguiente información.

Metal	m^*/m_e	At/m³	Valencia
Ag	0.99	$5.83\cdot10^{28}$	1
Al	1.48	$6.01\cdot10^{28}$	3
Au	1.1	$5.88\cdot10^{28}$	1
Cs	0.83	$9.03\cdot10^{27}$	1
Cu	1.01	$8.42\cdot10^{28}$	1
K	0.94	$1.40\cdot10^{28}$	1
Li	1.28	$4.66\cdot10^{28}$	1
Na	1.2	$2.64\cdot10^{28}$	1
Rb	0.87	$1.14\cdot10^{28}$	1
Zn	0.85	$6.54\cdot10^{28}$	2

Datos: $\varepsilon_0 = 8.85\cdot10^{-12}\,\mathrm{A\cdot s\cdot V^{-1}\cdot m^{-1}}$, $m_e = 9.11\cdot10^{-31}$ kg y $e = 1.6\cdot10^{-19}$C.

© Ediciones Paraninfo

De acuerdo con la Expresión (21.27), la relación entre la conductividad y la frecuencia umbral viene dada por

$$\upsilon_p^2 = \frac{\sigma_{cc}}{4\pi^2\varepsilon_0\tau} \qquad (1)$$

Además, de acuerdo con la expresión de la conductividad dada en el Capítulo 17 (Tabla 17.3),

$$\sigma_{cc} = \frac{ne^2\tau}{m_e^*}$$

de donde, despejando τ, se obtiene

$$\tau = \frac{\sigma_{cc} m_e^*}{ne^2}$$

Sustituyendo en la Expresión (1), obtenemos, finalmente:

$$\upsilon_p^2 = \frac{\sigma_{cc} ne^2}{4\pi^2\varepsilon_0\sigma_{cc} m_e^*} = \frac{ne^2}{4\pi^2\varepsilon_0 m_e^*}$$

de donde

$$\upsilon_p = \frac{e}{2\pi}\sqrt{\frac{n}{\varepsilon_0 m_e^*}}$$

Sin más que sustituir en dicha expresión los valores de m_e^* dados en el enunciado, y los de n, calculados a partir de la concentración atómica y la valencia, puede obtenerse el valor de υ_p, que resulta:

Metal	υ_p
Ag	$2.18 \cdot 10^{15}$
Al	$3.13 \cdot 10^{15}$
Au	$2.07 \cdot 10^{15}$
Cs	$0.94 \cdot 10^{15}$
Cu	$2.59 \cdot 10^{15}$
K	$1.09 \cdot 10^{15}$
Li	$1.71 \cdot 10^{15}$
Na	$1.33 \cdot 10^{15}$
Rb	$1.03 \cdot 10^{15}$
Zn	$3.52 \cdot 10^{15}$

Ejercicio resuelto 21.7

Si bien la Expresión (21.29) es válida para gases, para sustancias más densas como líquidos y sólidos, la relación solo constituye una aproximación, pues en su deducción no se ha tenido en cuenta el hecho de que los átomos sienten el efecto del campo eléctrico de los átomos (dipolos) vecinos. Encuentre una expresión que tenga en cuenta este hecho. (Suponga que el material es perfectamente aislante).

Si prescindimos del concepto de campo local, entonces $\mathcal{P} = n\alpha\mathcal{E}$, donde n representaba la concentración de dipolos y α su polarizabilidad. Como por otro lado, $\mathcal{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\mathcal{E}$, resulta entonces que $n\alpha = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)$. Por otra parte, como de acuerdo con la Expresión (21.29)

$$\tilde{\varepsilon}_r = 1 + \sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j}$$

se tiene entonces que

$$\frac{n\alpha}{\varepsilon_0} = \sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j} \qquad (1)$$

Ya vimos en el Capítulo 19, que el estudio de esta cuestión nos llevó a introducir el concepto de campo local. Teniendo en cuenta este concepto, se obtuvo en el Capítulo 19 la denominada *ecuación de Clausius-Mossotti*, Expresión (19.33). Dicha relación establecía que

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3}\frac{n\alpha}{\varepsilon_0} \qquad (2)$$

Sustituyendo la Expresión (1) en (2), obtenemos

$$\frac{\tilde{\varepsilon}_r - 1}{\tilde{\varepsilon}_r + 2} = \frac{1}{3}\sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j}$$

Si el material es perfectamente aislante ($\sigma = 0$), entonces la Expresión (21.14) se expresará como $\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}_r$, por lo que la expresión pedida será la siguiente:

$$n^2 = \frac{1 + 2A}{1 - A}$$

con

$$A = \frac{1}{3}\sum_j \frac{f_j}{4\pi^2\left(\upsilon_j'^2 - \upsilon^2\right) + i2\pi\upsilon\gamma_j}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 21.8

Describa, en función del valor del intervalo prohibido de un material aislante, su comportamiento óptico (transparente sin color, transparente coloreado u opaco).

La frecuencia mínima de la radiación visible es de $3.85 \cdot 10^{14}$ Hz y puesto que $h = 4.14 \cdot 10^{-15}$ eV·s, los *fotones menos energéticos* de la radiación visible tendrán una energía de:

$$E_{mín} = h\nu_{mín} = (4.14 \cdot 10^{-15}\,\text{eV} \cdot \text{s}) \cdot (3.85 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}) = 1.59\,\text{eV}$$

La frecuencia máxima de la luz visible es de unos $7.69 \cdot 10^{14}$ Hz, por lo que los *fotones más energéticos* de la radiación visible tendrán una energía de

$$E_{máx} = h\nu_{máx} = (4.14 \cdot 10^{-15}\,\text{eV} \cdot \text{s}) \cdot (7.69 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}) = 3.18\,\text{eV}$$

Estas cifras permiten concluir que:

(a) Los materiales que poseen intervalos prohibidos inferiores a 1.59 eV podrán absorber todo el espectro visible mediante transiciones electrónicas interbandas, por lo que serán *opacos*.

(b) Los materiales cuyo intervalo prohibido de energía esté comprendido entre 1.59 y 3.18 eV solo absorberán una fracción del espectro visible y, por tanto, serán *transparentes coloreados*.

(c) Los materiales con intervalo prohibido superior a los 3.18 eV, no absorberán nada de radiación visible y serán *transparentes sin color*.

Por ejemplo, el diamante, con un intervalo prohibido de 5.5 eV, es opaco a radiaciones con fotones de energías superiores a 5.5 eV, esto es, de frecuencias mayores a $1.33 \cdot 10^{15}$ Hz, por lo que es transparente ante la luz visible.

Ejercicio resuelto 21.9

A partir de la *ecuación de Beer* y de los datos contenidos en la Tabla 21.4, calcule la reflectividad del aluminio, plata, silicio y del vidrio sódico-cálcico.

De acuerdo con la ecuación de Beer:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

y tomando los valores de n y k de la Tabla 21.4 se calculan los de R, resultando:

Material	n	k	R
Aluminio	0.97	6.0	90.27 %
Plata	0.05	4.09	98.88 %
Silicio	3.94	0.025	35.42 %
Vidrio sódico-cálcico	1.51	$\sim 10^{-7}$	4.13 %

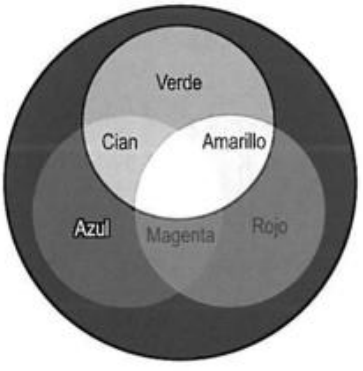
Ejercicio resuelto 21.10

Los pintores a menudo obtienen pintura de color verde mezclando en la paleta pintura azul y amarilla. Sin embargo, si iluminamos una hoja de papel blanco con luces azul y amarilla, el papel no se ve de color verde, sino blanco. Explique a qué es debido este diferente comportamiento.

En el llamado *sistema aditivo de síntesis de colores* (el que utilizan los monitores y televisores para producir colores), los colores se obtienen mezclando luces de color. El azul, el rojo y el verde son los colores primarios a partir de los cuales se obtienen todos los demás. Para crear las tonalidades claras y oscuras, se varía la luminosidad.

De este modo, cuando en nuestros ojos inciden luz azul y luz amarilla, nos provocan una sensación de «blanco». Lo mismo sucede con otros colores. Los colores que poseen esta propiedad se denominan *complementarios*, y se obtienen, para cada sistema de color, por la contraposición de un primario con el secundario formado por los otros dos primarios. Obviamente, para obtener una luz perfectamente blanca los colores deben tener una frecuencia apropiada y una intensidad también adecuada.

Cuando iluminamos un papel blanco con luces, por ejemplo, azul y amarilla, la superficie blanca los refleja y, cuando llegan a nuestros ojos, su suma es percibida como blanco.

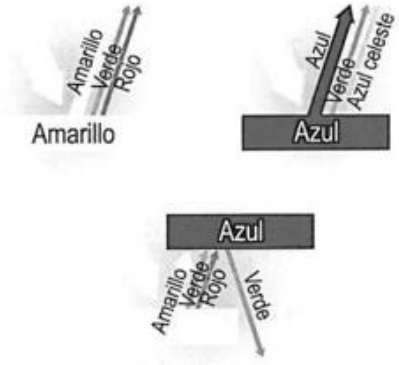


La situación es completamente distinta en el caso de la mezcla de pinturas. Se aplica entonces el sistema de *síntesis sustractiva de colores*, siendo los colores primarios el cian, el

© Ediciones Paraninfo

magenta y el amarillo. El azul, rojo y verde, son colores secundarios en este sistema.

La pintura azul es de este color porque refleja más fuertemente las frecuencias azules. Sin embargo, esta pintura refleja también, aunque en menor grado, el azul celeste y el verde, siendo las demás frecuencias extinguidas. Por otro lado, la pintura amarilla refleja fuertemente las frecuencias amarillas y en menor grado las correspondientes al verde y al naranja (las demás frecuencias son absorbidas y no devueltas). Por tanto, si mezclamos ambas pinturas solo serán reflejadas las frecuencias correspondientes al verde, y ese será el color que percibamos.



Ejercicio resuelto 21.11

Conocida la ley de Planck de emisión de energía por un cuerpo negro, Expresión (21.38), calcule la potencia total emitida por unidad de área por un cuerpo negro ideal a una temperatura *T*.

La potencia total emitida por unidad de área será:

$$P(T) = \int_0^\infty P(\upsilon, T)\, d\upsilon \int d\Omega$$

donde la integral del ángulo sólido Ω se extiende sobre toda una semiesfera y la integral en frecuencias se extiende de 0 a ∞. Recordando que $d\Omega = \cos(\varphi)\, \mathrm{sen}(\varphi)\, d\varphi\, d\theta$, entonces

$$P(T) = \int_0^\infty P(\upsilon, T)\, d\upsilon \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi/2} \cos(\varphi)\, sen(\varphi)\, d\varphi =$$

$$= \pi \int_0^\infty P(\upsilon, T)\, d\upsilon$$

De este modo,

$$P(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\upsilon^3}{\exp(h\upsilon / k_B T) - 1}\, d\upsilon$$

Con el cambio de variables $x = h\upsilon / k_B T$, la integral resulta

$$P(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{k_B^4 T^4}{h^4} \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1}\, dx$$

Esta integral no es nada fácil de calcular y se encuentra tabulada. Puede demostrarse que aproximadamente toma el valor de $\pi^4/15$. Con esto,

$$P(T) = \frac{2\pi}{c^2} \frac{k_B^4 T^4}{h^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} T^4$$

que es la *ley de Stefan-Boltzmann*. El valor de la constante resulta:

$$\alpha_{SB} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} = 5.67 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$$

Ejercicio resuelto 21.12

Suponga una esfera de cierto material radiando térmicamente.

(a) Si la potencia térmica es de 0.05 MW, determine el radio de la esfera si se sabe que su temperatura es de 1 000 K.

(b) Si la esfera tuviera un radio de 5 cm, calcule cuál sería la energía radiada durante un día.

Dato: $\alpha_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}}$

(a) Partimos de la *ley de Stefan-Boltzmann*:

$$P = \frac{E}{At} = \alpha_{SB} \cdot T^4$$

Despejamos el área que es lo que nos interesa hallar:

$$A = \frac{E}{\alpha_{SB} \cdot t \cdot T^4}$$

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Ejercicio r

Describ
un m
re

conocidos:

$$\frac{\mathrm{J\cdot s^{-1})}}{^{-1}\cdot \mathrm{K}^{-4})\cdot(1\,000\ \mathrm{K})^4} = 0.88\ \mathrm{m}^2$$

uerpo tiene forma esférica, su
á como $A = 4\pi R^2$, siendo R el
radio de la esfera. Despejando:

$$R = \sqrt{\frac{A}{4\pi}} = \sqrt{\frac{0.88\,\mathrm{m}^2}{4\pi}} = 0.27\ \mathrm{m} = 27\ \mathrm{cm}$$

(b) Si la esfera tuviera 5 cm de radio, entonces su área superficial sería de $A = 4\pi R^2 = 4\pi(5\cdot10^{-2}\mathrm{m})^2 = 0.031\ \mathrm{m}^2$. Además,

$$1\ día = 1\ día \cdot 24\frac{horas}{día}\cdot 60\frac{\mathrm{min}}{hora}\cdot 60\frac{\mathrm{s}}{\mathrm{min}} = 86\,400\ \mathrm{s}$$

Sustituyendo valores, la energía radiada a lo largo de un día, si la temperatura sigue siendo de 1 000 K, sería de:

$$E = At\alpha_{SB}T^4 =$$

$$= (0.031\,\mathrm{m}^2)\cdot(86400\,\mathrm{s})\cdot(5.67\cdot10^{-8}\,\mathrm{J/(m^2\cdot s\cdot K^4)})\cdot(1000\,\mathrm{K})^4 =$$

$$= 1.51\cdot10^6\,\mathrm{J} = 1.51\,\mathrm{MJ}$$

Ejercicio resuelto 21.13

Un láser de rubí (alúmina con impurezas de cromo) está formado por un cristal en forma de cilindro de 5 cm de largo y 1 cm de diámetro, que contiene una impureza de ion Cr^{3+} por cada 3 000 iones de Al^{3+}. Cuando los iones de cromo se desexcitan, emiten fotones de $4.32\cdot10^{14}$ Hz mediante un mecanismo de tres niveles. Si todos los iones de cromo se encuentran en estado metaestable y ninguno en el estado estable, indique qué cantidad de energía podrá liberarse en un pulso de luz láser, si todos estos iones descendieran simultáneamente al estado fundamental mediante emisión estimulada.
Datos: δ(rubí) = 3.7 g/cm³, M(Al) = 26.98 g/mol, M(O) = 16.00 g/mol y $h = 6.62\cdot10^{-34}$ J·s.

El volumen de la barra de rubí se calcula como:

$$V = \frac{\pi}{4}d^2 l = \frac{\pi}{4}(10^{-2}\,\mathrm{m})^2(5\cdot10^{-2}\,\mathrm{m}) = 3.93\cdot10^{-6}\,\mathrm{m}^3$$

La masa de una unidad-fórmula de Al_2O_3 será igual a

$$\mathrm{M}(Al_2O_3) = (2\cdot26.98 + 3\cdot16)\ \mathrm{g/mol} = 101.96\ \mathrm{g/mol}$$

Por tanto, la masa de la barra de rubí, despreciando la contribución a dicha masa de los iones Cr^{3+}, será de

$$m = \delta\cdot V = (3\,700\,\mathrm{kg/m^3})\cdot(3.93\cdot10^{-6}\,\mathrm{m^3}) = 1.45\cdot10^{-2}\,\mathrm{kg}$$

El número de unidades-fórmula de Al_2O_3 será

$$N(Al_2O_3) = 1.45\cdot10^{-2}\,\mathrm{kg}\cdot\frac{1\ \mathrm{mol}}{101.96\cdot10^{-3}\,\mathrm{kg}}\cdot\frac{N_A}{1\ \mathrm{mol}} =$$

$$= 8.56\cdot10^{22}\ \textbf{unidades-fórmulas}$$

Por tanto, el número de iones Al^{3+} se podrá calcular como $N(Al^{3+}) = 2\cdot8.56\cdot10^{22} = 1.71\cdot10^{23}$, y de acuerdo con la proporción que nos da el enunciado, el número de iones Cr^{3+} será de

$$N(Cr^{3+}) = (1.71\cdot10^{23}\,Al^{3+})\cdot\left(\frac{1\,Cr^{3+}}{3\,000\,Al^{3+}}\right) = 5.7\cdot10^{19}\ \text{iones } Cr^{3+}$$

Por tanto, la energía almacenada que puede ser liberada en forma de radiación láser será de:

$$E = N(Cr^{3+})\cdot h\upsilon = (5.7\cdot10^{19})\cdot(6.62\cdot10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})\cdot(4.32\cdot10^{14}\,\mathrm{s^{-1}}) =$$

$$= 16.30\,\mathrm{J}$$

Capítulo 22

Ejercicio resuelto 22.1

Estime la frecuencia y amplitud de vibración de los átomos de cobre en una muestra de cobre puro, (a) a temperatura ambiente y (b) a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión.
Datos: M(Cu) = 63.55 g/mol, E(300 K) = $1.30\cdot10^{11}$ N·m⁻², E(1 357 K) = $0.55\cdot10^{11}$ N·m⁻², T_F = 1 358 K, parámetro reticular (300 K) = 3.61 Å, parámetro reticular (1 357 K) = 3.63 Å, $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ J·K⁻¹ y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

Vamos a considerar la distancia interatómica mínima, que en la estructura CCC del cobre será igual a media diagonal de una cara, es decir $\sqrt{2}\,a/2$.

(a) A 300 K podemos calcular la frecuencia de vibración de un átomo de Cu empleando la Expresión (22.4)

© Ediciones Paraninfo

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{Ea}{m}} =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{(1.30\cdot 10^{11}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}})\cdot(\sqrt{2}/2)\cdot(3.61\cdot 10^{-10}\mathrm{m})}{(63.55\mathrm{g\cdot mol^{-1}}/N_A\ \mathrm{mol^{-1}})}} =$$

$$= 8.92\cdot 10^{10}\ \mathrm{Hz}$$

Y de acuerdo con la Expresión (22.6), la amplitud máxima de vibración resulta

$$u_{máx} = \sqrt{\frac{2k_BT}{Ea}} =$$

$$= \sqrt{\frac{(2)\cdot(1.38\cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}})\cdot(300\mathrm{K})}{(1.30\cdot 10^{11}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}})\cdot(\sqrt{2}/2)\cdot(3.61\cdot 10^{-10}\mathrm{m})}} =$$

$$= 1.58\cdot 10^{-11}\ \mathrm{m}$$

por lo que

$$f = 1.58\cdot 10^{-11}\mathrm{m}/3.61\cdot 10^{-10}\mathrm{m} = 0.044 = 4.4\ \%$$

Es decir, la amplitud representa solo un 4.4 % de la distancia interatómica de equilibrio.

(b) A 1 357 K, razonando de modo similar:

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{Ea}{m}} =$$

$$= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{(0.55\cdot 10^{11}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}})\cdot(\sqrt{2}/2)\cdot(3.63\cdot 10^{-10}\mathrm{m})}{(63.55\mathrm{g\cdot mol^{-1}}/N_A\ \mathrm{mol^{-1}})}} =$$

$$= 5.82\cdot 10^{10}\ \mathrm{Hz}$$

$$u_{máx} = \sqrt{\frac{2k_BT}{Ea}} =$$

$$= \sqrt{\frac{(2)\cdot(1.38\cdot 10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}})\cdot(1\,357\mathrm{K})}{(0.55\cdot 10^{11}\ \mathrm{N\cdot m^{-2}})\cdot(\sqrt{2}/2)\cdot(3.63\cdot 10^{-10}\mathrm{m})}} =$$

$$= 5.15\cdot 10^{-11}\ \mathrm{m}$$

Este desplazamiento representa un 14.2 % de la distancia interatómica de equilibrio.

Ejercicio resuelto 22.2

Demuestre que, para materiales isótropos, se cumple que $\alpha_V = 3\alpha_L$.

Supongamos por sencillez un bloque de material isótropo de dimensiones $L \times L \times L$, por lo que el volumen $V = L^3$. De este modo, de acuerdo con la Expresión (22.9):

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} = \frac{1}{L^3}\frac{dL^3}{dT} = \frac{3L^2}{L^3}\frac{dL}{dT} = 3\frac{1}{L}\frac{dL}{dT} = 3\alpha_L$$

donde se ha tenido en cuenta la definición de α_L dada por la Expresión (22.8).

Ejercicio resuelto 22.3

Demuestre que la dilatación térmica de los materiales tiene como consecuencia que el módulo de Young disminuye con la temperatura, esto es, que $dE/dT < 0$.

En el Capítulo 13 vimos que el módulo de Young venía dado por

$$E = \frac{1}{r_0}\left(\frac{d^2E_p}{dr^2}\right)_{r_0}$$

siendo E_p la energía potencial que se establece entre una pareja de átomos del material, dada por la Expresión (22.10):

$$E_p(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

con $n < m$, y r_0 es la distancia de equilibrio, es decir, el valor de r para el cual E_p tiene un mínimo, esto es, $(dE_p/dr)_{r_0}$. Imponiendo esta última condición se obtiene que

$$B = \left(\frac{nA}{m}\right)r_0^{m-n}$$

Evaluando la segunda derivada de E_p, la expresión de E resulta:

$$E = \frac{1}{r_0}\left(-n(n+1)Ar_0^{-(n+2)} + m(m+1)Br_0^{-(m+2)}\right)$$

que sustituyendo la expresión de B, se simplifica a:

$$E = n(m-n)\frac{A}{r_0^{n+3}}$$

Derivando respecto de la temperatura se obtiene:

$$\frac{dE}{dT} = n(n-m)\frac{A(n+3)}{r_0^{n+4}}\frac{dr_0}{dT}$$

© Ediciones Paraninfo

Como por definición, el coeficiente de dilatación puede expresarse por:

$$\alpha_L = \frac{1}{r_0}\left(\frac{dr_0}{dT}\right)$$

Podemos reescribir:

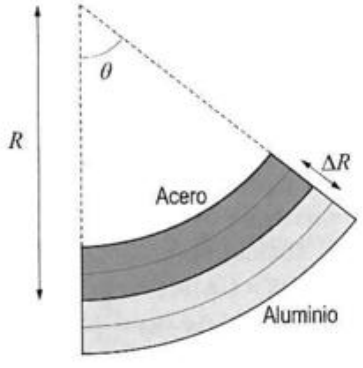
$$\frac{dE}{dT} = n(n-m)\frac{A(n+3)}{r_0^{n+3}}\alpha_L$$

Y dado que $n < m$ y todos los otros términos son positivos, incluidos el coeficiente A, resulta entonces que dE/dT ha de ser negativo. La única excepción ocurrirá con los escasos materiales que tienen un coeficiente de dilatación negativo.

Ejercicio resuelto 22.4

Un *termostato* está constituido por una lámina bimetálica, fija por un extremo y libre por el otro, que al calentarse por efecto Joule se curva por la distinta dilatación de sus dos capas metálicas, desconectando el circuito. Cuando se enfría, recupera su forma original y vuelve a cerrar el circuito, con lo que comienza de nuevo el ciclo. Suponga que se dispone de una cinta bimetálica de acero/aluminio de 1 cm de longitud y de 2 mm de grosor (1 mm cada capa). La cinta tiene forma rectilínea cuando la temperatura es de 20 °C. Calcule el radio de curvatura y la separación del extremo a la temperatura de 50 °C.
Datos: α_L(acero) = $1.1\cdot10^{-5}$ K^{-1} y α_L(aluminio) = $2.4\cdot10^{-5}$ K^{-1}.

Un esquema de la situación a 50 °C se representa en la figura siguiente:



Nótese que dado que el coeficiente α_L del aluminio es mayor, la curvatura se produce hacia el lado del acero.

Las dilataciones térmicas de ambas capas se calcularán mediante $\Delta L = \alpha_L L_0 \Delta T$:

Para el acero:

$$\Delta L_{ac} = (1.1\cdot10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1})\cdot(0.01\,\mathrm{m})\cdot(30\,\mathrm{K}) = 3.3\cdot10^{-6}\,\mathrm{m}$$

Para el aluminio:

$$\Delta L_{al} = (2.4\cdot10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1})\cdot(0.01\,\mathrm{m})\cdot(30\,\mathrm{K}) = 7.2\cdot10^{-6}\,\mathrm{m}$$

Considerando las longitudes mayores de las láminas de acero y aluminio, y teniendo en cuenta que si el radio de curvatura es R, entonces la longitud de cada capa es igual a la longitud del arco de circunferencia que subtiende el ángulo θ, es decir,

$$R\cdot\theta = L_0 + \Delta L_{ac}$$

$$(R+\Delta R)\cdot\theta = L_0 + \Delta L_{al}$$

Eliminando θ de estas ecuaciones obtenemos

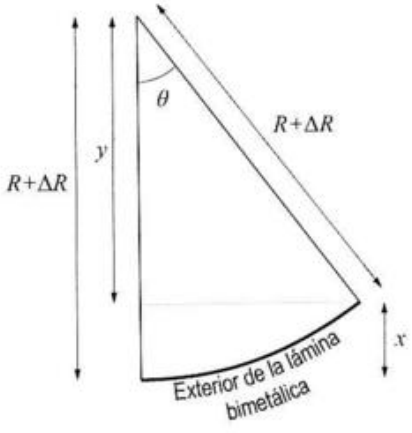
$$R = \left(\frac{L_0 + \Delta L_{ac}}{\Delta L_{al} - \Delta L_{ac}}\right)\Delta R =$$

$$= \left(\frac{(0.01\,\mathrm{m}) + (3.3\cdot10^{-6}\,\mathrm{m})}{(7.2\cdot10^{-6}\,\mathrm{m}) - (3.3\cdot10^{-6}\,\mathrm{m})}\right)(1\cdot10^{-3}\,\mathrm{m}) = 2.57\,\mathrm{m}$$

Y el ángulo θ se calcula entonces, por ejemplo de la primera ecuación, como:

$$\theta = \frac{L_0 + \Delta L_{ac}}{R} = \frac{(0.01\,\mathrm{m}) + (3.3\cdot10^{-6}\,\mathrm{m})}{(2.57\,\mathrm{m})} = 3.89\cdot10^{-3}\,rad$$

Con ayuda del siguiente esquema, la máxima separación, x, se calculará como



$$x = R + \Delta R - y = (R+\Delta R)(1-\cos\theta) =$$

$$= (2.57\,\mathrm{m})\left(1 - \cos(3.89\cdot10^{-3})\right) = 1.945\cdot10^{-5}\,\mathrm{m}$$

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 22.5

Los extremos de una barra de acero de 1 m de longitud se encuentran fijos, y a la temperatura de 20 °C no ejercen fuerza alguna sobre sus fijaciones. Determine el esfuerzo que se induce en la barra cuando la temperatura de la misma sube a 40 °C. Explique si originará en la barra una deformación permanente.
Datos: α_L(acero) = $1.1\cdot10^{-5}$ K^{-1}, E(acero) = $2.1\cdot10^{11}$ N·m^{-2} y s_{LE}(acero) = 50 MPa.

¿Cuál sería el cambio de longitud que experimentaría la barra si sus extremos no estuvieran fijos? Apliquemos la Expresión (22.7)

$$\Delta L = \alpha_L L_0 \Delta T = (1.1\cdot10^{-5}\,\mathrm{K}^{-1})\cdot(1\,\mathrm{m})\cdot(20\mathrm{K}) = 2.2\cdot10^{-4}\,\mathrm{m}$$

La deformación ingenieril que esto representa se calcula como:

$$e = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{(2.2\cdot10^{-4}\,\mathrm{m})}{(1\,\mathrm{m})} = 2.2\cdot10^{-4}$$

Suponiendo un comportamiento elástico, la ley de Hooke indica que esta deformación sería inducida por un esfuerzo ingenieril de valor

$$s = Ee = (2.1\cdot10^{11}\,\mathrm{N\cdot m^{-2}})\cdot(2.2\cdot10^{-4}) = 46.2\cdot10^{6}\,\mathrm{N\cdot m^{-2}} =$$
$$= 46.2\ \mathrm{MPa}$$

valor que es ligeramente inferior al límite elástico de la barra de acero, por lo que el esfuerzo inducido por dilatación reprimida no causará deformación permanente.

Observe que combinando las ecuaciones anteriores, puede obtenerse la Expresión (22.11), mediante la cual se ahorra pasos en el cálculo del esfuerzo inducido:

$$s = E\,e = E\frac{\Delta L}{L_0} = E\alpha_L \Delta T$$

Ejercicio resuelto 22.6

Estime la temperatura de Debye del oro sabiendo que, para este elemento, la masa molar es 197 g/mol, la densidad 19.3 g/cm^3, y la velocidad media del sonido 1 362.22 m/s.
Datos: $h = 6.63\cdot10^{-34}$ J·s, $k_B = 1.38\cdot10^{-23}$ J·K^{-1} y $N_A = 6.022\cdot10^{23}$.

De acuerdo con la Expresión (22.21), para 1 mol de material, la T_D se calculará como:

$$T_D = \frac{h\,\mathrm{v}_s}{k_B}\left(\frac{3N_A}{4\pi V_m}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{h\,\mathrm{v}_s}{k_B}\left(\frac{3[X]}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

donde $[X]$ representa la concentración atómica del elemento. Esta concentración se calcula fácilmente a partir de la densidad:

$$[\mathrm{Au}] = \frac{19.3\,\mathrm{g}}{1\,\mathrm{cm}^3}\cdot\frac{1\ \mathrm{mol}}{197\,\mathrm{g}}\cdot\frac{N_A\,\acute{a}t}{1\ \mathrm{mol}} = 5.90\cdot10^{22}\,\acute{a}t\cdot\mathrm{cm}^{-3} =$$
$$= 5.90\cdot10^{28}\,\acute{a}t\cdot\mathrm{m}^{-3}$$

Por lo que la temperatura de Debye resulta:

$$T_D = \frac{(6.63\cdot10^{-34}\,\mathrm{J\cdot s})\cdot(1\,362.22\,\mathrm{m\cdot s^{-1}})}{(1.38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}})}\left(\frac{3\cdot(5.90\cdot10^{28}\ \mathrm{m}^{-3})}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} =$$
$$= 158.11\,\mathrm{K}$$

Ejercicio resuelto 22.7

Se han determinado las temperaturas de Debye del NaCl y del KCl y han resultado ser de 304K y 230 K, respectivamente. (a) Calcule la capacidad térmica específica del NaCl a 10 K. (b) Determine a qué temperatura el KCl tendría la misma capacidad térmica que el NaCl a 10 K.
Datos: $\boldsymbol{R}$ = 8.31 J/(K·mol).

(a) Como la temperatura sobre la que se nos pregunta es muy baja, podemos confiar en que la *ley T-cubo de Debye* es válida, por lo que, de acuerdo con la Expresión (22.23):

$$c \approx \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = (1\,942.73\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}})\cdot\left(\frac{10\,\mathrm{K}}{304\mathrm{K}}\right)^3 =$$
$$= 0.069\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}}$$

(b) Puesto que ahora sabemos que

$$c = 0.069\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}} = (1\,942.73\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}})\left(\frac{T_1}{230\,\mathrm{K}}\right)^3$$

Por lo que, despejando el valor de T_1, se obtiene T_1 = 7.56 K.

© Ediciones Paraninfo

Ejercicio resuelto 22.8

Sabiendo que la temperatura de Debye del cobre es de 345 K: (a) Indique a qué temperatura se igualarán las contribuciones reticular y electrónica de la capacidad térmica específica. (b) Calcule la capacidad térmica específica del Cu a 2 K, a 20 K y 300 K. Determine qué porcentaje representa la contribución electrónica respecto al total en todos los casos. Dato: E_F(Cu) = 7 eV, R = 8.31 J·K^{-1}·mol^{-1}, la valencia del cobre es 1 y 1 eV = 1.6·10^{-19} J.

(a) De acuerdo con la Expresión (22.23)

$$c_r \approx \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3$$

Y según la Expresión (22.32)

$$c_e \approx \frac{9}{2}\frac{zN_A k_B^2}{E_F}T$$

que, recordando que $R = N_A k_B$ pasa a ser:

$$c_e \approx \frac{9zR^2}{2N_A E_F}T$$

Igualando ambas expresiones, se obtiene:

$$\frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = \frac{9zR^2}{2N_A E_F}T$$

Y despejando T,

$$T = \sqrt{\frac{15zRT_D^3}{8\pi^4 N_A E_F}} =$$

$$= \sqrt{\frac{15\cdot(1)\cdot(8.31\,\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\cdot(345\,\mathrm{K})^3}{8\pi^4\cdot(6.022\cdot10^{23})\cdot(7\,\mathrm{eV}\cdot1.6\cdot10^{-19}\,\mathrm{J\cdot eV^{-1}})}} =$$

$$= 3.12\ \mathrm{K}$$

(b) La capacidad térmica específica a una temperatura dada se calcula como la suma de las dos contribuciones anteriores, esto es,

$$c(T) = c_r(T) + c_e(T) \approx \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 + \frac{9zR^2}{2N_A E_F}T$$

La evaluación a las temperaturas solicitadas resulta

(i) A T = 2 K, c = (3.83·10^{-5} + 9.25·10^{-4}) J·mol^{-1}·K^{-1} = 9.63·10^{-4} J·mol^{-1}·K^{-1}, siendo la contribución mayor la debida a los electrones (puesto que 2 es menor que 3.12 K). La aportación electrónica supone un 96.02 % del total.

(ii) A T = 20 K, c = (3.83·10^{-2} + 9.25·10^{-3}) J·mol^{-1}·K^{-1} = 4.76·10^{-2} J·mol^{-1}·K^{-1}, siendo ahora la contribución mayor la debida a la red (puesto que 20 es mayor que 3.12 K). La aportación electrónica supone un 19.43 % del total.

(iii) Para T = 300 K, sabemos que $c \approx$ 25 J·mol^{-1}·K^{-1}, mientras que c_e = 1.39·10^{-1} J·mol^{-1}·K^{-1}, lo que representa un 0.55 % del total.

Ejercicio resuelto 22.9

Se sabe que en un determinado material aislante el recorrido libre medio de los fonones a la temperatura de 300 K es de 3·10^{-8} m, la velocidad del sonido es 10^3 m/s y el calor molar es igual a 3R. En cambio, en cierto material metálico monovalente, el recorrido libre medio de los electrones es 10^{-7} m, la velocidad de Fermi es de 5·10^6 m/s y la energía de Fermi es de 2 eV. Suponiendo que aislante y metal tienen volúmenes molares similares, estime la razón entre las contribuciones a la conductividad del material metálico debidas a los electrones y a la red. Datos: R = 8.31 J·mol^{-1}·K^{-1} y N_A = 6.022·10^{23}.

Con los datos proporcionados por el enunciado y la Expresión (22.39), es posible calcular el valor de la conductividad térmica (debida exclusivamente a los fonones) en el material aislante.

Teniendo en cuenta que $\tau_f = \ell_f / v_s$,

$$\kappa_r = \frac{c_r v_s^2 \tau_f}{3V_m} = \frac{c_r v_s l_f}{3V_m}$$

Para el material metálico, de acuerdo con la Expresión (22.32), la contribución electrónica al calor molar puede calcularse como

$$c_e \approx \frac{3zR^2T}{N_A E_F}$$

Por lo que, asumiendo que la conducción térmica está dominada por los electrones, según la Expresión (22.40), la conductividad térmica del metal será de:

$$\kappa_e = \frac{c_e v_F^2 \tau_e}{3V_m} = \frac{c_e v_F l_e}{3V_m} = \frac{zR^2T\, v_F l_e}{N_A E_F V_m}$$

donde hemos utilizado que $\tau_e = \ell_e / v_F$ y la expresión encontrada antes para c_e.

© Ediciones Paraninfo

Con todo, si se admite que la aportación fonónica a la conductividad térmica del metal es comparable con la conductividad térmica del aislante (solo debida a los fonones, como se indicó anteriormente), resulta que

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_r} = \frac{\dfrac{zR^2 T v_F \ell_e}{N_A E_F V_m}}{\dfrac{c_r v_s \ell_f}{3V_m}} = \frac{3zR^2}{N_A} \cdot \frac{T}{E_F c_r} \cdot \frac{v_F \ell_e}{v_s \ell_f}$$

Y sustituyendo valores

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_r} = \frac{(3)\cdot(1)\cdot(8.31\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})^2}{(6.022\cdot 10^{23})}\cdot$$

$$\cdot\frac{(300\ \mathrm{K})}{(2\ \mathrm{eV}\cdot 1.6\cdot 10^{-19}\ \mathrm{J\cdot eV^{-1}})\cdot(3\cdot 8.31\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}})}\cdot$$

$$\cdot\frac{(5\cdot 10^6\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})\cdot(10^{-7}\ \mathrm{m})}{(10^3\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})\cdot(3\cdot 10^{-8}\ \mathrm{m})} = 215.6$$

Es decir, la aportación que hacen los electrones a la conductividad térmica es aproximadamente 200 veces mayor que la aportación fonónica.

Ejercicio resuelto 22.10

Estime el valor del recorrido libre medio de los fonones a la temperatura ambiente en una muestra de diamante sintético de altísima pureza. Se sabe que la muestra tiene una densidad de 3.52 g/cm³, una masa molar de 12.01 g/mol y la velocidad del sonido en ella es de aproximadamente 5 000 m/s.
Datos: c = 5.0 J/(K·mol) y κ = 3 320 W/(m·K).

De acuerdo con la Expresión (22.39), la conductividad fonónica viene dada por:

$$\kappa_r = \frac{1}{3}\frac{c_r}{V_m} v_s^2 \tau_f$$

Dado que a temperatura ambiente el diamante es un excelente aislante eléctrico, podemos suponer que esta conductividad es debida exclusivamente a los fonones. Suponiendo que la velocidad de estos fonones es la del sonido, esto es, $v_f = v_s$, y dado que $\tau_f = \ell_f / v_f$, siendo ℓ_f como el recorrido libre medio de los fonones, entonces

$$\kappa_r = \frac{c_r v_s \ell_f}{3V_m}$$

Y despejando,

$$\ell_f = \frac{3V_m \kappa_r}{c_r v_s}$$

Conocemos c_r = 5.0 J/(K·mol), pero nos falta el volumen molar, que podemos calcular a partir de la densidad y la masa molar. A saber,

$$V_m = \frac{1\ \mathrm{m^3}}{3.52\cdot 10^3\ \mathrm{kg}}\cdot\frac{12\cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg}}{1\ \mathrm{mol}} = 3.41\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

Finalmente, sustituyendo en la expresión de ℓ_f, obtenemos

$$\ell_f = \frac{3V_m \kappa_r}{c_r v_s} =$$

$$= \frac{(3)\cdot(3.41\cdot 10^{-6}\ \mathrm{mol\cdot m^{-3}})\cdot(3\,320\ \mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}})}{(5.0\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}})\cdot(5\,000\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})} =$$

$$= 1.36\cdot 10^{-6}\ \mathrm{m}$$

Ejercicio resuelto 22.11

Un termopar está constituido por dos hilos metálicos A y B, cuyos poderes termoeléctricos son α_A y α_B, y los niveles de Fermi, E_F(A) y E_F(B). (a) Encuentre una expresión para la tensión Seebeck que se establecería si los extremos se sitúan a temperaturas T_0 y T. (b) Aplique la expresión obtenida a un termopar constituido por hilos de aluminio (A) y cobre (B), y siendo T_0 = 0 °C y T = 100 °C.
Datos: E_F(Al)= 11.6 eV, E_F(Cu) =7.01 eV, η (Al) = 2.78 y η (Cu) = -1.79.

(a) De acuerdo con la Expresión (22.42)

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F}\eta$$

Para cada hilo la caída de tensión a lo largo del cable, ΔV, se obtiene integrando entre T_0 y T:

$$\Delta V = \int_{T_0}^{T} \alpha dT = \int_{T_0}^{T}\left(-\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F}\eta\right)dT = -\frac{\pi^2 k_B^2 \eta}{6eE_F}\left(T^2 - T_0^2\right)$$

Así pues, la tensión Seebeck que se mediría en el termopar se calculará como:

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

$$V_{AB} = \Delta V_A - \Delta V_B = -\frac{\pi^2 k_B^2}{6e}\left(\frac{\eta_A}{E_{FA}} - \frac{\eta_B}{E_{FB}}\right)\left(T^2 - T_0^2\right)$$

(b) Sustituyendo los valores proporcionados, se obtiene:

$$V_{AB} = -189.3\ \mu\text{V} - 201.14\ \mu\text{V} = -390.4\ \mu\text{V}$$

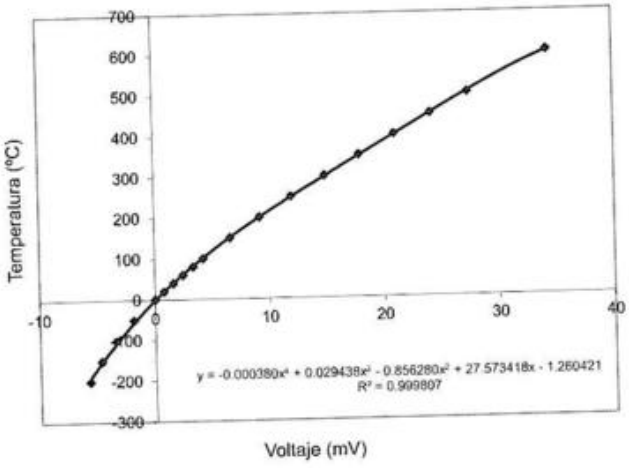
Ejercicio resuelto 22.12

La curva de calibración de un determinado termopar (cobre-constantán) es la siguiente:

T (°C)	V (mV)
-200	-5.70
-150	-4.69
-100	-3.40
-50	-1.85
0	0.00
20	0.80
40	1.63
60	2.48
80	3.35
100	4.25
150	6.62
200	9.20
250	11.98
300	14.90
350	17.92
400	21.00
450	24.15
500	27.41
600	34.31

Represente la nube de puntos con ayuda de una hoja de cálculo, añada una curva de tendencia (por regresión) y calcule la temperatura a la que estaría la sonda si la tensión medida fuera de 4.01 mV.

Con ayuda de una hoja de cálculos, se obtiene lo siguiente:



donde se ha incluido como curva de tendencia un polinomio de cuarto grado que permite un ajuste muy bueno (R^2=0.9998). Los coeficientes del polinomio (mostrados con menos precisión en el propio gráfico) son los siguientes:

a_4	a_3	a_2
-0.000380082	0.029437901	-0.856279869

a_1	a_0
27.57341775	-1.26042106

para un polinomio de la forma:

$$T(V) = a_4V^4 + a_3V^3 + a_2V^2 + a_1V + a_0$$

Así pues, si V = 4.01, la temperatura resulta ser 97.34 °C.

Capítulo 23

Ejercicio resuelto 23.1

Para una pila formada por electrodos de hierro y cobre, calcule: (a) La diferencia de potencial normal. (b) La variación de energía libre molar asociada con la reacción global. Datos: $\mathcal{F}$ = 96 485 C·mol^{-1} y tome los datos que necesite de la Tabla 23.1.

(a) Las semirreacciones de reducción que tendrán lugar serán:

$$Cu^{2+}(aq\ 1M) + 2e^- \rightleftharpoons Cu^0(s) \quad \mathcal{E}^\circ_{Cu} = +0.34\ \text{V}$$

$$Fe^{2+}(aq\ 1M) + 2e^- \rightleftharpoons Fe^0(s) \quad \mathcal{E}^\circ_{Fe} = -0.44\ \text{V}$$

donde los potenciales normales se han tomado de la Tabla 23.1.

La reacción global, será sin embargo, la siguiente

$$Cu^{2+}(aq) + Fe^{0}(s) \rightleftharpoons Cu^{0}(s) + Fe^{2+}(aq)$$

Para obtener esta reacción a partir de las dos semirreacciones anteriores debemos sumar a la primera la segunda, pero invertida. Es decir,

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu^{0}(s) \quad \mathcal{E}^{o}_{Cu} = +0.34\ V$$

$$Fe^{0}(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2e^{-} \quad \mathcal{E}^{o}_{Fe} = +0.44\ V$$

$$Cu^{2+}(aq) + Fe^{0}(s) \rightleftharpoons Cu^{0}(s) + Fe^{2+}(aq) \quad \mathcal{E}^{o}_{pila} = +0.78\ V$$

Es la magnitud y signo del potencial neto de la pila, $\mathcal{E}^{o}_{pila}$, lo que tiene importantes implicaciones sobre la tendencia de los metales a corroerse. El signo positivo nos dice que la reacción evolucionará espontáneamente hacia la derecha, esto es, el metal Fe se oxida (actúa como ánodo), mientras que el Cu se reduce (actúa como cátodo). La magnitud de la diferencia de potencial de la pila (su f.e.m.) puede verse como una fuerza impulsora para el flujo de corriente en el circuito. Si la corriente fluye, entonces la corrosión tiene lugar.

Durante algún tiempo estuvieron coexistiendo tuberías de la red de agua potable de acero y de cobre (que acabaron imponiéndose). No todos los fontaneros sabían que no podían conectarse ambos tipos de tubería, pues ello ocasionaba, irremisiblemente, la oxidación y formación de herrumbre en el circuito de tubería de hierro.

(b) La variación de la energía libre molar de la reacción global resulta, de acuerdo con la Expresión (23.10):

$$\Delta G^{o} = -2\cdot(+0.78\ V)\cdot(96\,485\ C/mol) = -150.52\ kJ/mol$$

Ejercicio resuelto 23.2

Se construye una pila con electrodos de Ag/Ag^{+} y de Zn/Zn^{2+}, unidos mediante un puente salino que contiene una disolución de NH_4Cl. Indique:

(a) Las reacciones parciales en los electrodos

(b) La polaridad de los electrodos

(c) ¿Cuál actúa como ánodo y cuál como cátodo?

(d) ¿En qué dirección se desplazarán los iones NH_4^{+} y Cl^{-} del puente salino?

(e) La reacción global de la pila.

(f) La f.e.m. estándar de la pila.

Datos: Tome los valores necesarios de la Tabla 23.1.

(a), (b) y (c)

Ánodo (negativo): $Zn^{0} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-} \quad \mathcal{E}^{o}_{1} = +0.76\ V$

Cátodo (positivo): $Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag^{0} \quad \mathcal{E}^{o}_{2} = +0.80\ V$

(d) Los iones NH_4^{+} se moverán hacia la celda catódica para compensar la desaparición de iones Ag^{+}, y los iones Cl^{-}, hacia la celda anódica, para compensar la aparición de iones Zn^{2+}.

(e) y (f)

(ánodo – (2 × cátodo)): $Zn^{0} + 2Ag^{+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Ag^{0}$

$\mathcal{E}^{o}_{1} = +0.76\ V + 0.80\ V = 1.56\ V$

(Note que el potencial no se multiplica por 2).

Ejercicio resuelto 23.3

Calcule el potencial de reducción para el electrodo Fe^{2+}/Fe^{3+} si la concentración de Fe^{2+} es tres veces mayor que la Fe^{3+}.

Datos: R = 8.31 J/(K·mol) y $\mathcal{F}$ = 96 485 C/mol.

La semirreacción de reducción es

$$Fe^{3+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad \mathcal{E}^{o} = 0.77\ V$$

Para calcular el valor del potencial no estándar hay que aplicar la *ecuación de Nernst*:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{o} - \left(\frac{RT}{n\mathcal{F}}\right)\cdot \ln\left(\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right) =$$

$$= 0.77\ V - \left(\frac{(8.31\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})\cdot(298\ K)}{(1)\cdot(96\,485\ C\cdot mol^{-1})}\right)\cdot \ln(3) =$$

$$= 0.74\ V$$

Ejercicio resuelto 23.4

Una disolución acuosa de $ZnSO_4$ se electroliza con una corriente continua y constante de 10 A. Al cabo de 15 min, se depositan en el cátodo 3.0485 g de Zn metálico. Calcule la masa atómica del Zn.

Datos: $\mathcal{F}$ = 96 485 C/mol.

La semirreacción que produce Zn metálico es

© Ediciones Paraninfo

© Ediciones Paraninfo

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn^0$$

Luego el número de electrones transferidos resulta $n = 2$.

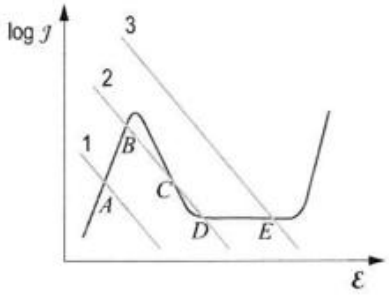
Teniendo en cuenta la Expresión (23.13) y despejando M:

$$M = \frac{\Delta m \cdot n\mathcal{F}}{I \cdot \Delta t} = \frac{(3.0485\ g)\cdot(2)\cdot(96\,485\ C\cdot mol^{-1})}{(10\ A)\cdot(15\,min\cdot 60\,s\cdot min^{-1})} =$$

$$= 65.36\ g\cdot mol^{-1}$$

Ejercicio resuelto 23.5

Mediante ensayos de corrosión se han trazado las curvas de la figura, correspondientes a una pieza de hierro sumergida en tres medios corrosivos diferentes (disoluciones ácidas). El caso 1 corresponde a ácido sulfúrico diluido. El caso 2 corresponde a ácido nítrico diluido. El caso 3 corresponde a ácido nítrico concentrado. Describa las distintas situaciones e indique cuál es la situación en la que el metal sufre mayor corrosión.



En el caso 1, el hierro se corroe rápidamente y no se pasiva.

El caso 2 es particularmente interesante ya que existen tres posibles puntos de intersección en los cuales las velocidades de oxidación y de reducción son iguales. El punto *C* no es estable eléctricamente y, por consiguiente, el sistema no puede existir en dicho punto. Los puntos *B* y *D* son estables; *B* está en la región activa y corresponde a una alta velocidad de corrosión, mientras que *D* está en la región pasiva, con una velocidad de corrosión baja. El sistema puede existir tanto en estado activo como pasivo. (La violenta reacción observada por Faraday para el hierro en ácido nítrico diluido, tras la agitación del medio o un arañazo, se debe al tránsito del metal desde el estado pasivo al activo).

En el caso 3 hay un solo punto estable, el punto *E*, en la región pasiva. Bajo tales condiciones, el material metálico se pasiva espontáneamente, lo que hace disminuir significativamente su velocidad de corrosión hasta un valor muy bajo.

El caso 1 no es deseable, ya que la velocidad de corrosión es elevada. A pesar de ello, es posible medirla en el laboratorio y, por tanto, ser considerada en el diseño. El caso 2 es el menos deseable, ya que, a pesar de que es posible el estado pasivo, una imprevista transición al estado activo causaría una corrosión muy alta, similar a la del caso 1. El caso 3 es el más favorable desde el punto de vista de la protección contra la corrosión, ya que determina un solo punto, *E*, con una velocidad de corrosión muy pequeña. Esta situación puede favorecerse con (1) una curva de polarización anódica que facilite las posibilidades de pasivación (bajo potencial pasivo primario, pequeña densidad de corriente anódica crítica para el pasivado y alto potencial para el comienzo de la transpasividad) y con (2) una curva de polarización catódica que intersecte solamente la zona de potenciales pasivos y no corte el pico activo. Ello puede conseguirse modificando las curvas de polarización anódica y catódica, actuando sobre el metal o sobre el medio agresivo.

Ejercicio resuelto 23.6

Indique cuál es la temperatura más baja a la cual el ZnO puede reducirse a Zn metálico por medio del carbono, y cuál es la reacción global a esta temperatura.
Datos: Tome los datos que necesite de la Figura 23.28.

La línea C-CO del diagrama de la Figura 23.28 (Diagramas de Ellingham) se sitúa por debajo de la línea de ZnO aproximadamente a la temperatura de 950 °C. Esto quiere decir, que a temperaturas superiores a 950 °C, la reducción del óxido metálico es espontánea termodinámicamente, ya que la energía libre de formación del CO es menor. Las reacciones que intervienen son:

$$Zn(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons ZnO(s)$$

y

$$C(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$$

De modo que la reacción global corresponde con la diferencia, o sea,

$$C(s) + ZnO(s) \rightleftharpoons CO(g) + Zn(g)$$

El estado físico del Zn es gaseoso porque la temperatura de ebullición de este elemento es de 907 °C.

© Ediciones Paraninfo

Índice de términos

A

aberración cromática, 620
absorción, 617
acero, 294
  al carbono (o no aleado), 295
  aleado, 295
  autotemplable, 317
  eutectoide, 298, 307, 312
  hipereutectoide, 298, 315, 318
  hipoeutectoide, 298, 315, 318
  suave, 298
activador, 115
actividad
  catalítica, 718
  óptica, 641
adsorción, 141
aerogel, 102
agente
  antiestático, 128
  coadyuvante, 115
  de fotodegradación, 128
  ignífugo, 128
  nucleante, 183, 184, 396
aleación, 234
  eutéctica, 244
  hipereutéctica, 244
  hipoeutéctica, 244
alotropía, 44
análisis térmico, 276, 277
anelasticidad, 360
ángulo de contacto (o de mojado), 183, 184
anisotropía, 29, 495
  óptica, 622
ánodo, 695
  de sacrificio, 707
antiferromagnetismo, 587, 596
antioxidante, 128
apantallamiento, 552
  parcial, 553
atemperación, 220, 299, 330
atmósfera de impurezas (o de Cottrell), 409
augéticos, 360
austenita, 219, 296
  retenida, 313
austenización, 298
autodifusión, 160
Avogadro, véase *número de ~*

B

bainita, 305
  inferior, 305
  superior, 305
banda
  de conducción, 482
  de deslizamiento, 400
  de energía, 481
  de Lüders, 387
  de valencia, 482
base (o motivo), 31
bauxita, 338
bioactivo, 721
biocompatibilidad, 721
biodegradable, 721
bioinerte, 721
biomateriales, 721
birrefringencia, 622
bonificado, véase *tratamiento térmico de ~*
bronce, 54, 333

C

calor
  específico, 667
  molar, 667
calorimetría diferencial de barrido, 278

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

Biblioteca Universidad de Sevilla

campo
crítico, 589
de Weiss, 588
eléctrico coercitivo, 571
inducido (o despolarizador), 554
local, 556, 560, 575, 587
magnético coercitivo, 600
magnético de saturación, 600
magnético remanente, 600
molecular (o interno), 588
candela, 644
capacidad
eléctrica, 553, 554, 576
térmica (o calorífica), 667
térmica específica, 667
catálisis, 718
heterogénea, 719
homogénea, 719
catalizador, 110, 115, 718
cátodo, 695
celda electrolítica, 699
celdilla
de Bravais, 31, 32
primitiva, 30
unidad (o celdilla elemental), 30
(volumen de la ~), 35
célula fotovoltaica (o fotocélula), 651
cementita, 295
secundaria (o en red), 308
terciaria, 300
cerámica técnica, especial o ingenieril, 338
cercado, 253
choque térmico, 666
ciclo de carga
invertida, 465
repetida, 465
Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 5
circona (óxido de circonio), 218, 338
completamente estabilizada, 339
parcialmente estabilizada, 339
tetragonal, 339
cizalladura, 360, 370, 400, 415, 442, 458, 468
coalescencia, 225, 330
cocción, 2, 66, 80, 92, 107, 337
codo o escalón, 405
coeficiente
de absorción, 626
de amortiguamiento o extinción, 625
de difusión (o difusividad), 157, 527, 551
de dilatación térmica lineal, 662
de dilatación térmica volumétrica, 662
de extinción (o extinguividad), 617, 626
de Poisson, 360
de redistribución de equilibrio, 242
de reflexión (o resistividad), 617
de reflexión complejo, 635
de resistencia, 388
de transmisión (o transmisividad), 617
de viscosidad, 435
Seebeck, 680
térmico de la resistividad, 494
colorante, 128
compleja,
resistividad ~, 495
constante dieléctrica ~, 563
permeabilidad magnética ~, 586
índice de refracción ~, 624
reflectividad ~, 635
conductividad eléctrica ~, 629
componente (de un sistema), 204
comportamiento
elástico, 358
plástico, 381, 384, 388, 394, 399, 461
termofluente, 424
viscoelástico, 360, 373, 434, 441, 447
viscoso, 435, 444, 447
compuesto
formador (de vidrio), 82
químico, 54
vitrificante, 82
concentración
(o densidad) atómica, 35
intrínseca de portadores, 514, 517
lineal, 36
superficial, 36
condición de
isodeformación, 368, 369
isoesfuerzo, 368, 369
conducción por saltos, 536
conductividad
eléctrica, 478
eléctrica compleja, 629
térmica, 672
constante
de Boltzmann, 139
de Faraday, 699
de los gases, 55
de Planck, 488
de Weiss, 597
dieléctrica, 553
dieléctrica compleja, 563
copolímero, 117
al azar, 117
alternado, 117
en bloque, 117
injertado, 117
coring, véase *microsegregación*
corriente
de desplazamiento, 562
de fuga, 550
corrientes de Foucault (o turbillonarias), 603
corrosión
bajo esfuerzo, 710
bajo tensión, 710
en filo de cuchillo, 710
filiforme, 712

© Ediciones Paraninfo

húmeda o acuosa, 694
intergranular, 710
metálica, 694
por aireación diferencial, 712
por cavitación, 713
por erosión, 712
por fricción (o rozamiento), 713
por hendiduras o resquicios, 712
por picaduras, 711
seca u oxidación, 694
selectiva, 710
cuasipartícula, 551
Cottrell (atmósfera de), 409
crecimiento de fase, 178, 185
(velocidad de ~), 189
cristal líquido, 100, 642
colestérico, 101
esméctico, 101
nemático, 101
cristal o material cristalino, 20, 28
cristalinidad (grado de ~), 121
cristalización, 178
crown, véase *vidrio ~*
cuasiestático, 235
cuello, 384
cuerpo negro ideal, 643
curva de enfriamiento (curva *T-t*), 177, 238, 244, 248, 252, 276
curva de
esfuerzo-deformación, 359
Evans, 702
fluencia, 436
relajación de esfuerzos, 436
rotura por termofluencia, 425
termofluencia, 425
torsión, 370
tracción, 370

D

dacrón, 113, 114
defecto/s, 138
de apilamiento, 144
lineal, 138, 145
puntual, 138, 151
superficial, 138, 140
volumétrico, 138, 139
(clasificación de ~), 138
deflexión, 370
deformación
a la fractura, 382
en caliente, 227
en frío, 227, 393, 411
ingenieril, 359
plástica, 359, 372, 378
plástica no uniforme, 384
plástica uniforme, 384
por maclado, 400
real (o verdadera), 363
tangencial, 360
(degradación por ~), 694, 716
dendrita, 185, 186
(brazos de ~), 186
densidad
de corriente, 479, 701
de corriente de intercambio, 701
de masa, 10
teórica, 36
descomposición cromática, 620
diagrama
binario, 234
binario complejo, 255
binario de tipo I, 238
binario de tipo II, 243
binario de tipo III, 247
binario de tipo IV, 251
cuasibinario, 261
cuaternario, 234
de Ellingham, 713
de fases, 234, 236, 237
de transformación continua (TC), 315
de transformación isoterma (TTT, TI), 192, 311
Fe-C (estable), 295
Fe-Fe_3C (metaestable), 295, 319
JMKA, 191
ternario, 234, 259
(computación de ~), 279
diamante (estructura del), 72, 75
diferencia de potencial, 478
difracción de rayos X, 29, 276, 279
difusión, 155
(flujo de ~ o difusivo), 157
(coeficiente de ~), 157, 527, 551
difusividad, 157, 527, 551
dilatación (o contracción térmica), 661
dilatometría, 276, 279
dimple (hoyuelo), 452
diodo, 528
emisor de luz, 646
dipolo
eléctrico, 555
magnético, 580
dirección de deslizamiento, 53
dislocación/es, 145
de cuña (o de borde), 145
de tornillo (o helicoidal), 147
inmóvil, 405
mixta, 147
(comportamiento de ~), 405
(deslizamiento cruzado de ~), 150
(deslizamiento simple de ~), 149
(disociación de ~), 405
(energía de una ~), 148
(escalada de ~), 149
(interacción entre ~), 405
(línea de ~), 146

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

(movimiento de ~), 149
(multiplicación de ~), 407
disolvente, 54
dispersoide, 395, 414
doble refracción, 622
docilidad, 436
dominio, 569, 598
(pared de ~), 569
ductilidad, 381, 390
dureza, 379
Brinell, 380
Meyer, 380
Rockwell, 380
Vickers, 380, 383, 397, 419, 422
durómetro, 380

E

ecuación
de Beer, 635
de Boltzmann, 286
de Einstein, 499
de estado, 236
de Hall-Petch, 394
de Hollomon, 388
de los gases perfectos, 236
de Mott-Jones, 681
de Nernst, 700
de propagación, 614
de Richardson-Dushman, 499
de Scheil, 242
de Williams-Landel-Ferry, 435
de Young-Dupré, 184
del diodo de Shockley, 530
efecto
Bauschinger, 386
campo, 532
electrocalórico, 686
Faraday, 642
fotoeléctrico, 499
Hall, 486
Joule, 478
Kerr electroóptico, 623
Kerr magnetoóptico, 640
magnetocalórico, 686
Meissner, 589
pelicular, 496
Peltier, 680, 683
piezoeléctrico directo, 566
piezoeléctrico inverso, 566
piroeléctrico primario, 568
piroeléctrico secundario, 568
Schottky, 500
Seebeck, 680
elasticidad, 124, 358
no lineal, 359
elastómero (o goma), 117, 118, 124
electreto, 568
electrodeposición, 699
electrodo, 694
electrolito, 694
electrónica de espín (o espintrónica), 606
electronvoltio, 21, 483
Electroquímica, 694
electrostricción, 566
embrión, 179
emisión por campo, 500
intenso, 500
emisión
térmica, 643
termoiónica (o termoemisión), 498
endotérmico, 173
endurecimiento
por deformación (en frío), 222, 393, 411
por partículas dispersas, 395, 413
por precipitación, 328
por reducción del tamaño de grano, 394, 412
por solución sólida, 395, 413
por transformación martensítica, 397, 416
(factores de ~), 393
energía
de activación, 158, 180
de Fermi, 482
superficial, 140
energía libre (o de Gibbs), 20
crítica, 180
de mezcla, 285
molar de mezcla, 286
molar excedente, 287
molar parcial, 284
engrosamiento de grano, 186, 223
enlace
conjugado, 538
covalente, 21, 23
cruzado (o entrecruzamiento), 95, 118, 124
direccional, 23
iónico, 21
metálico, 21, 25
no direccional, 22
primario (o fuerte), 21
secundario (o débil), 21, 24
ensayo
Charpy, 456
de cizalladura, 370
de compresión, 370, 378
de dureza, 379
de flexión transversal, 370, 378
entrecruzamiento, 95, 118, 124
entropía de mezcla (o configuracional), 285
envejecimiento, véase *tratamiento térmico*
envejecimiento tras la deformación, 387
equilibrio termodinámico, 174, 195, 234, 235
(ausencia de ~), 241, 246, 249, 253
escala
atómica, 7, 17

© Ediciones Paraninfo

macroscópica, 7, 355
mesoscópica, 7
microscópica, 7, 169
subatómica, 7
escalón (o codo), 405
esfalerita, 70, 75
esferoidita, 307
esferulita, 195
esfuerzo
de compresión isostático, 361
ingenieril, 359
real (o verdadero), 363
tangencial crítico, 402
espectro
electromagnético, 614
visible, 615"
espín, 581
espinela, 74
espintrónica, 606
espontáneo, 173, 711
espumante, 128
estabilidad, 177, 195
estabilizante, 128
estado trampa, 536
estados de agregación, 7, 172
estrangulamiento, 384
estructura, 5
cristalina, 31
cristalina cúbica centrada en el interior, 44, 45
cristalina cúbica centrada en las caras, 44, 47
cristalina del diamante, 72, 75
cristalina hexagonal compacta, 44, 48
de Widmanstätten, 214
estudio materialográfico, 276, 278
eutéctico/a, 204
divorciado, 209
ternario, 259
(composición ~), 204
(morfología ~), 205
(punto ~), 244
(temperatura ~), 204
(transformación ~), véase *transformación ~*
(velocidad de crecimiento ~), 207
eutectoide, 209, 256
(temperatura ~), 209
(transformación ~), véase *transformación ~*
exotérmica, 173
exponente
de endurecimiento, 388
de termofluencia, 428, 430
extinción, 617

F

factor
de concentración de esfuerzos, 459
de Maxwell-Boltzmann, 137, 153
de orientación, 402
de orientación promedio, 404
familia de
direcciones equivalentes, 33
planos equivalentes, 34
fase, 172
extrema o terminal, 248
fatiga, 463
con corrosión, 711
ferrimagnetismo, 587, 597
ferrita, 58, 296, 597
ferroelectricidad, 569
ferromagnetismo, 580, 585
fibra
de refuerzo, 369
óptica, 651
fibrícula (*whisker*), 369
filosilicato, 80, 92
flecha, 370
flint, véase *vidrio ~*
fluencia viscosa (o fluencia newtoniana), 434
fluidez, 435
flujo viscoso, 434
fluorescencia, 645
fonón, 671
fosforescencia, 645
fotoconductividad, 652
fotoelasticidad , 623
fotoemisión (o efecto fotoeléctrico), 499
fotón, 615
fracción
de empaquetamiento atómico lineal, 36
de empaquetamiento atómico superficial, 36
de empaquetamiento atómico, 36
transformada normalizada, 217
volumétrica de fase transformada, 190, 191
fractura
dúctil, 450
frágil, 450
intergranular, 453
transgranular, 453
fragilidad, 381, 390
franja prohibida, 481
frecuencia umbral, 499
fuente de
electrones, 498
Frank-Read, 408
fuerzas
de Van der Waals, 24, 26
interatómicas, 20
secundarias, 24, 26
fullerenos, 102, 104, 129, 538
fullerita, 104
función de distribución de
Bose-Einstein, 672
Fermi-Dirac, 488
fundición férrea, 294, 319
blanca, 295, 321

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

gris, 322
maleable, 322, 325
nodular (o esferoidal), 324
fusión congruente, 239, 256
gasificante, 128
gel, 102
gelificación, 102
glucosa, 97, 641
grado de
libertad, 235
polimerización, 110
sobrecalentamiento, 181
subenfriamiento
grafeno, 103, 538
grafino, 103, 538
grafitización, 319
grafitizantes, 322, 325
grafito, 20, 72, 89, 102, 103, 319
granate, 77, 340, 598
grano, 142
grupo
carboxilo, 96
silicato, 76
Guinier-Preston (zonas de ~), 330

H

hidrófilo, 96
hidrófobo, 96
hierro dulce, 298, 300
hipertemple, 330
histéresis, 569, 577, 599, 610
homogeneización, véase *tratamiento térmico*
homopolímero, 117, 128
hoyuelo (*dimple*), 452

I

imperfección, véase *defecto*
impureza, 151, 183
aceptora, 516
donadora o donante, 516
(atmósfera de ~), véase *atmósfera de Cottrell*
índice de
amortiguamiento (o de extinción), 624
coordinación, véase *número de coordinación*
heterogeneidad (o de polidispersión), 111
refracción, 618, 619
refracción complejo, 624
índices de
Miller, 33
Miller-Bravais, 33
inhibidor, 115, 718
inosilicato, 78, 79, 81
intensidad
de esfuerzos, 461
de la corriente, 478
de la luz (o irradiancia), 625
de una radiación, 616
del campo eléctrico, 479
extinguida, 616
incidente, 616
irradiancia (o intensidad luminosa total), 644
luminosa visible, 644
reflejada, 616
transmitida, 616
intensiva (variable o magnitud), 10, 234
interacción de canje (o de intercambio), 583
interficie, 141
intermetálico, 255
intersticial,
(compuesto ~), 255, 296
(impureza ~), 151
(solución sólida ~), 55, 57
intersticio, 37
intervalo prohibido, 483
invar, 664
invariancia (de la transformación), 177
irreversible (proceso), 235
isomería
atáctica, 116
cis, 116
espacial (o estereoisomería), 116
estructural, 116
isotáctica, 116
óptica, 641
sindiotática, 116
trans, 116
isotermo (proceso), 177
JMKA, véase *diagrama JMKA* y *ley JMKA*
kevlar, 113, 114

L

latón, 54, 333, 335
LED, 646
ledeburita, 297
levitación magnética, 589
ley
de acción de masas, 516
de Avrami (o JMKA), 191
de Basquin, 471
de Coffin-Manson, 471
de Curie, 592
de Curie-Weiss, 571, 594
de desplazamiento de Wien, 644
de Faraday, 700
de Fick, 157, 158
de flujo viscoelástico, 434, 436
de flujo viscoso (o fluencia viscosa, o fluencia newtoniana), 434, 435
de Fourier, 674

© Ediciones Paraninfo

de Goodman, 467
de Hooke, 359
de Joule, 486
de Langevin, 547, 560
de mezclas, 11
de Ohm, 478
de Paris, 470
de Planck, 643
de Schmid, 401
de Snell, 618
de Stefan-Boltzmann, 644
de Vegard, 56, 534
de Wiedemann-Franz, 677
exponencial de la termofluencia, 429
hiperbólica de la termofluencia, 429
lineal de mezclas, 368
potencial de la termofluencia, 428
T-cubo de Debye, 670
límite de
fatiga, 466
grano, 140, 142
macla, 140, 144
límite elástico, 371, 382
inferior, 382
intrínseco, 394
superior, 382
teórico, 371
línea
de enlace (o de reparto), 240
de la dislocación, véase *dislocación*
líquidus, 238, 259
sólidus, 238, 259
solvus, 247, 259
longitud
crítica, 458
de enlace, 21, 364
lubricante, 128
lumen, 644
luminescencia, 645
espontánea, 645
estimulada, 645
lux, 645
luz
coherente, 646
incoherente, 645
natural, 639
visible, 615

M

macla, véase *límite de ~*, 144
de recocido, 400
(maclado), 399
macromolécula, 23
maduración, véase *tratamiento térmico*
magnetización, 585
de saturación, 593, 600
remanente, 602
magnetón de Bohr, 582
magnetorresistividad
colosal, 606
gigante, 606
ordinaria (o anisótropa), 495
magnetostricción, 599
mapa de mecanismos de deformación, 428
maraña de dislocaciones, 405
martensita, 299
en tablillas (o en paquetes), 304
lenticular, 304
(transformación martensítica), 219, 397, 416
masa molecular promedio, 111
masa efectiva
del electrón, 490
del hueco, 515
material, 5
activo, 616
aislante, 479
amorfo, 20, 28
anelástico, 360
augético, 360
cerámico, 8, 9, 27, 65, 337, 338, 678
cerámico covalente amorfo, 536
cerámico covalente cristalino, 533
cerámico iónico, 66
clasificación de materiales, 8
conductor, 479
diamagnético, 580
dieléctrico lineal (o paraeléctrico), 556, 565
dieléctrico no lineal, 565
ferrimagnético, 587, 597
ferroeléctrico, 569
ferromagnético, 580, 585
funcional, 8
híbrido, 8, 10, 398, 458, 679
híbrido fibrilado, 369
híbrido particulado, 369
magnético blando, 602
magnético duro, 602
metálico, 8, 21, 43, 677
molecular, 8, 10, 90, 678
monocristalino, 142
multifásico, 368, 374, 398, 497, 679
opaco, 616
paramagnético, 580, 585
paramagnético de Curie, 590
paramagnético de Pauli, 590
pasivo, 616
piezoeléctrico, 566
policristalino, 142
polimérico, 8, 109, 678
puro, 234
semiconductor, 516
semiconductor extrínseco, 516
semiconductor intrínseco, 514
semiconductor tipo n, 516

© Ediciones Paraninfo
© Ediciones Paraninfo

semiconductor tipo p, 516
semicristalino, 120
superconductor, 479, 503, 538, 589, 609, 612, 674
superplástico, 431
translúcido, 616
transparente, 616
matriz, 369
Mecánica de la Fractura, 459
mecanismo de Orowan, 414
mecanismos de endurecimiento, 410, 417, 420, 422
mero (o unidad mérica), 110
mesofase, 341
liotrópica, 341
termotrópica, 341
método de la tangente común, 284
mezcla, 285
heterogénea, 285
homogénea o solución, 285
micela, 100, 120
microcavidad, 451
microconstituyente, 209, 237
microestructura, 8, 237
microfisura, 457
microporo, 451
microsegregación, 241
interdendrítica, 243
intragranular (o *coring*), 241
Miller, véase *índices de Miller*
Miller-Bravais, véase *índices de Miller-Bravais*
modelo de
Bain, 219
bandas, 480
Kelvin-Voigt, 436
Maxwell, 436
sólido viscoelástico lineal estándar, 436
moderador, 115
módulo
de compresibilidad, 361
de relajación, 436
de resiliencia, 391
de rigidez, 360
de tenacidad a tracción, 391
de Young (o elástico), 359
piezoeléctrico, 567
molécula, 23
momento
dipolar eléctrico, 555
dipolar magnético, 581
monómero, 110, 112, 114
monotéctica, véase *transformación ~*
monotectoide, véase *transformación ~*
movilidad
del electrón, 485
del hueco, 515
mullita, 337
músculo artificial, 567
mylar, 113, 114

N

nailon-6,6, 113, 114, 122
nanorred, 106
nesosilicato, 77, 81
nivel de energía, 481
normalizado, véase *tratamiento térmico de ~*
notación cristalográfica, 31
nucleación, 178
heterogénea, 183
homogénea, 178
(núcleo), 178, 180
(velocidad de ~), 187
número de
Abbe, 621
átomos por celdilla, 35
Avogadro, 36
coordinación, 37
Lorenz, 677

O

orbital, 581
orden de
corto alcance (o local), 29
largo alcance, 28
oxidación, 694
óxido
intermedio, 83
modificador, 83

P

par
de Cooper, 504
termoeléctrico (o termopar), 681
parámetro de la solución regular, 286
pasada superficial, 410
pasivación, 703
patrón en V, 453
pérdida
dieléctrica, 564
óhmica, 564
periodo de
fluencia, 387
incubación, 191
peritéctica, 216
ternaria, 260
(temperatura ~), 216
(transformación ~), véase *transformación ~*
peritectoide, 218
(transformación ~), véase *transformación ~*
perlita, 297

© Ediciones Paraninfo

permeabilidad magnética
compleja, 586
relativa, 586
perovskita, 73, 567
piezoelectricidad, 566
pila
de concentración, 696
electroquímica (o pila de Daniell), 696
piroelectricidad, 568
piroxenos, 78
plano,
de clivaje (o de exfoliación, o de fractura), 29, 454
de deslizamiento, 53, 146
(apilamiento de ~), 50
plasticidad, 381, 384, 388, 394, 399, 461
plástico, 110, 117
plastificante, 128
poder termoeléctrico, 680
polar, 93
polarizabilidad, 557, 559, 560
polarización (o sobrepotencial) de corrosión, 701
por activación, 702
por concentración, 702
por resistencia, 702
polarización, 555
de la luz, 638
de saturación, 570
directa, 529
electrónica (o inducida), 557
inversa, 529
iónica, 557, 559
orientacional, 557
remanente, 571
(polarizador), 639
(polarones), 550
polarón, 550
policristalino, véase *material ~*
poliedro de coordinación, 67
poliéster, 113
polietileno, 110
poligonización, 224
polimerización, 110
por adición, 110
por condensación, 110, 113
(grado de ~), 111
polímero, 110
de vinilideno, 112
de vinilo, 112
electroactivo, 567
lineal, 115
ramificado, 115
(tipos de ~), 117
polimorfismo, 44, 218
polo magnético, 580
potencial, 701
de contacto, 500, 529
químico, 284
precipitación, véase *endurecimiento por, transformación de*
en estado líquido, 210
en estado sólido, 212
precipitado, 209
coherente, 182, 414
incoherente, 182, 414
metaestables de transición, 330
semicoherente, 182, 414
prepolímero, 127
principio de
exclusión de Pauli, 481
incertidumbre, 140
Le Châtelier, 177
superposición, 361
superposición tiempo-temperatura, 440
profundidad de penetración característica, 625
propiedad, 5
proyección de líquidus, 262
pseudotemple, 220
puente de hidrógeno, 25, 90

R

radiación electromagnética, 614
radio crítico, 180, 184
ramificación, 115
razón
de Poisson, 360
de resistividad residual, 494
reacción redox, 694
recocido, véase *tratamiento térmico de ~*
recorrido libre medio, 485
recristalización, 204, 222
dinámica, 227
(cinética de la ~), 225
(temperatura de ~), 227
(termodinámica de la ~), 224
recuperación, 223
red espacial, 30
reducción, 694
reflectividad compleja, 635
reflexión, 634
difusa, 634
especular, 634
total, 653
(coeficiente de ~, o reflectividad), 617
refracción, 618
refractariedad, 337
refuerzo o reforzante, 369
régimen
gomoelástico (o gomoso), 444
viscoso, 444
vítreo, 444
región
activa, 704
de agotamiento, 523
de empobrecimiento, 529

© Ediciones Paraninfo

de inmiscibilidad, 257
de ionización, 523
intrínseca, 523
pasiva, 704
transpasiva, 704
regla
de Hund, 582
de la palanca, 240, 262
de las fases, 235, 259
de Linde-Norbury, 494
de Matthiessen, 494
de Nordheim, 496
de Palgrem-Miner, 467
del octeto, 20
relación de
Clausius-Mossotti, 561
Einstein, 527, 551
Maxwell, 619
radios, 66
representación *Gx*, 279
resiliencia, 391
resistencia
a la fractura, 382
a la tracción, 382
al choque térmico, 666
eléctrica, 478
en el límite elástico, 371
frente a fatiga, 466
ideal a la fractura, 382
máxima a la tracción, 382, 384
resistividad
eléctrica, 478, 491, 501, 526, 531, 541, 545, 550, 603, 629, 681, 690, 730
eléctrica compleja, 495
térmica, 680
revenido, véase *tratamiento térmico de ~*
reversible (proceso), 235
rigidez dieléctrica, 549
ritmo de, véase *velocidad de*
ruptura dieléctrica, 549

S

sección
isopleta, 261
isotérmica, 261
pseudobinaria, 262
semiconductor, 479
tipo n, 516
tipo p, 516
intrínseco, 514
extrínseco, 516
sialón, 338
sigmoidal, 191
silicato, 76
de cadena doble (o inosilicato doble), 79, 81
de cadena sencilla (o inosilicato), 78, 81
en anillo (o ciclosilicato), 78, 81
en doble isla (o sorosilicato), 77, 81
en isla (o nesosilicato), 77, 81
laminar (o filosilicato), 79, 81
reticular (o en armazón, o tectosilicato), 80, 81
(grupo ~), véase *grupo ~*
silicona, 109, 113
sistema/s
cristalino, 30
de circonas y sialones, 338
de Cu-Sn y Cu-Zn, 333
de deslizamiento, 53, 146
de Fe-C, 294
de Fe-C-Cr, 326
de Ga-As, 340
de SiO_2-Al_2O_3, 337
del aluminio, 327
isomorfo, 238
material, 234
moleculares, 341
multicomponente, 203, 234
poliméricos, 342
unario, 234
sobreenvejecido (o sobremadurado), véase *tratamiento térmico de ~*
sobrerrevenido, véase *tratamiento térmico de ~*
sobrevulcanización, 127
solidificación,
de materiales poliméricos, 195
vítrea, 193
sólidus, véase *línea o superficie de ~*
solubilidad, 55
solución
cerámica, 74
intersticial, 55, 57
líquida molecular, 93
metálica, 54
ordenada, 56, 221
polimérica, 128
regular, 286
sólida, 54
sustitutiva, 55, 151
(endurecimiento por ~), véase *endurecimiento por ~*
soluto, 54
solvus, véase *línea o superficie de ~*
sublimación, 152, 182
regresiva, 182
superaleaciones, 434
superconductividad, 479, 503, 538, 589, 609, 612, 674
superficie,
líquidus, 259
sólidus, 259
solvus, 259
superplasticidad, 431
superplástico, 431
superred, 176, 222
surrounding, véase *cercado*
susceptibilidad magnética, 586

© Ediciones Paraninfo

T

tangente
común, véase *método de la ~*
del ángulo de pérdidas (o de pérdidas), 564
tectosilicato, 80, 81
temperatura
crítica, 503
de Curie, 594
de Néel, 597
de recristalización, véase *recristalización*
de transición vítrea, 83, 175
temperaturas críticas del diagrama Fe-Fe_3C, 298
temple, véase *tratamiento térmico de ~*
tenacidad, 391
a la fractura, 460
al impacto, 456
en deformación plana, 461
tensión
de Hall, 486
mecánica ingenieril, 359
mecánica real, 363
Seebeck, 681
superficial, 140
teorema de
equipartición de energía, 661
Viviani, 260
teoría
BCS, 503
de Griffith, 459
de Lewis, 23
de orbitales atómicos, 23
tergal, 113, 114
termoeléctrico, 680
termoestable, 117, 127
termofluencia, 424
de Coble, 430
de Nabarro-Herring, 430
(etapa primaria de la ~), 426
(etapa secundaria de la ~), 426
(etapa terciaria de la ~), 426
(régimen estacionario de la ~), 426
termograma, 278
termopar, 681
termoplástico, 117, 118, 123
tetracloruro de carbono, 115
tiempo
de incubación, véase *periodo de incubación*
de relajación, 485
de semitransformación, 192
de transformación total, 192
medio entre colisiones, 485
transformación
atérmica, 221, 312
de orden superior, 175
de precipitación, 209
de primer orden, 175
de segundo orden, 175
eutéctica, 204, 244, 257
eutectoide, 257, 297
invariante, 177
lambda, 176
martensítica, véase *martensita*
monotéctica, 215, 257
monotectoide, 215, 257
orden-desorden, 221
peritéctica, 216, 251, 257
peritectoide, 218, 257
polimórfica, 218
(etapas de una ~), 178
(tipos de ~), 174
transición dúctil-frágil, 456
transistores, 530
transmisión, 617
tratamiento térmico de, 298
envejecimiento (maduración o precipitación), 328
homogeneización, 251, 335
normalizado, 298, 299
recocido, 298, 299
recocido de globulización, 307
recocido de recristalización, 203, 223
revenido, 300
sobreenvejecimiento, 3330
sobrerrevenido, 306
temple, 220, 298, 299, 317
transformación total, 327
triángulo de
Arkel-Ketelaar, 28
Gibbs, 261
Ketelaar, 28

U

unión pn, 528

V

vacante/s, 152
Frenkel, 152
intrínseca, 154
Schottky, 152
(concentración de ~), 153
Van der Waals, véase *fuerzas de ~*
vector
de Burgers (o vector desplazamiento), 146
normal, 146
tangente, 146
velocidad
crítica de temple, 317
cuadrática media radicada, 485
de corrosión, 700
de crecimiento, véase *velocidad de crecimiento*

© Ediciones Paraninfo

de deriva (o de arrastre), 485
de Fermi, 489
de la luz, 614
de nucleación, véase *nucleación*
de penetración de la corrosión, 707
de termofluencia estacionaria, 426
de transformación global, 189
térmica media, 485
vibración térmica, 139, 659, 660
vida frente a fatiga, 465
vidrio
calcogenuro, 537
cerámico, (véase *material amorfo*), 82
crown, 621
flint, 621
metálico, (véase *material amorfo*), 58
(solidificación de un ~), véase *solidificación*
viscoelasticidad, 360, 372, 434, 441, 447
viscosidad, 120, 175, 435, 438, 440, 445, 447
vulcanización, 124
Widmanstätten, véase *estructura de* ~
wurtzita, 71, 75

X

xerografía, 652

Z

zona de
carga espacial, 529
Guinier-Preston, 330

© Ediciones Paraninfo